ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

15[illegible]. BAND, 2./3. HEFT



LEIPZIG · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Printed in Germany

Inhalt

Bücherschau.

[illegible] s. Umschlagseite

Das Problem der elektrolytischen Dissoziation. II[1]).

Zugleich eine Entgegnung auf die Erwiderung der Herren Hammerschmid und Lange[2]).

Von

Karl Fredenhagen.

(Eingegangen am 15. 11. 31.)

Die elektrolytischen Lösungs- oder Verteilungszahlen (P-Werte) stehen mit den Nernstschen elektrolytischen Lösungstensionen in engstem Zusammenhang. Ihnen haftet keine andere Unbestimmtheit an als die, welche wir bei den Lösungstensionen kennen, nämlich, dass man nur ihre Relativwerte, nicht aber ihre Absolutwerte festlegen kann. Die von Hammerschmid und Lange gegen die P-Werte erhobenen Einwände sind darauf zurückzuführen, dass sie den von mir schon 1905 gegebenen Ableitungen nicht bis zur Aufstellung der vollständigen Gleichgewichtsbedingungen folgen. Es werden weiter die folgenden Fragen behandelt:

1. Tritt bei der Messung elektromotorischer Kräfte eine Kontaktpotentialdifferenz Metall | Metall nachweisbar in die Erscheinung und welche Bedeutung würde eine solche Potentialdifferenz für die thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte im allgemeinen und der P-Werte im besonderen haben?

2. Welche thermodynamischen Beziehungen bestehen zwischen Gasionen, Gasatomen und Lösungsionen?

3. Ist die elektrolytische Dissoziation durch rein elektrostatische Kräfte erklärbar oder muss man auf spezifisch chemische Kräfte zurückgreifen?

1. Definition der elektrolytischen Verteilungszahlen.

Zunächst sei dargelegt, was die elektrolytischen Verteilungszahlen bedeuten und in welcher Beziehung sie zu den Nernstschen elektrolytischen Lösungstensionen stehen. Zugleich sei auch die allgemeine Analogie zu den Lösungsdrucken und Verteilungszahlen neutraler Stoffe hervorgehoben.

Die Löslichkeit oder Sättigungskonzentration einer festen Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel sei mit c'_s, die Sättigungskonzentration dieser Verbindung in der Gasphase mit c_S und ihre Verteilungszahl mit L bezeichnet. Nach dem Verteilungssatz besteht folgende Beziehung:

$$c'_s = L \cdot c_S,$$

d. h. die Sättigungskonzentration in der Flüssigkeitsphase c'_s ist gleich

---

[1]) Karl Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 321. 1931. [2]) H. Hammerschmid und E. Lange, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 85. 1931.

dem Produkt aus der Verteilungszahl L mit der Sättigungskonzentration c_S in der Gasphase. Das Produkt $L \cdot c_s$ aber können wir im NERNSTschen Sinne als die Lösungstension L_N dieser Verbindung gegen das gegebene Lösungsmittel bezeichnen, so dass wir die Beziehung haben:

$$L_N = c'_S = L \cdot c_S,$$

d. h. die NERNSTsche Lösungstension einer festen Verbindung gegen ein gegebenes Lösungsmittel oder seine Sättigungskonzentration in diesem Lösungsmittel ist gleich dem Produkt aus seiner Verteilungszahl und seiner Sättigungskonzentration in der Gasphase. Diese Zerlegung stellt den Zusammenhang der Lösungstensionen mit den Verteilungszahlen klar und ermöglicht die Berechnung der Verteilungsgleichgewichte, wenn die gegebene Verbindung in einer anderen als ihrer Sättigungskonzentration vorliegt.

In ähnlicher Weise können wir den auf feste Phasen oder auf gasförmige Phasen von gegebener Konzentration bezogenen NERNSTschen elektrolytischen Lösungsdruck P_N eines Stoffes in den konstanten Faktor P, der mit der von mir eingeführten Verteilungszahl identisch ist, und die Sättigungskonzentration c_S dieses Stoffes zerlegen:

$$P_N = P \cdot c_S.$$

Durch diese Gleichung sind die elektrolytischen Verteilungszahlen in ihrer Beziehung zu den NERNSTschen elektrolytischen Lösungstensionen eindeutig festgelegt.

Den elektrolytischen Verteilungszahlen haftet darum auch keine andere Unbestimmtheit an als die, welche wir bei den Lösungstensionen kennen, nämlich die willkürliche Festsetzung des Bezugsnullpunktes. Da es nicht möglich ist, Potentialwerte einzeln zu bestimmen, ist es auch nicht möglich, die Absolutwerte der Lösungstensionen und der elektrolytischen Verteilungszahlen anzugeben. Wohl aber können wir ihre relativen Werte bestimmen. Für alle praktischen Anwendungen, z. B. für die Verteilung einer dissoziierenden Verbindung zwischen zwei Phasen, ist diese Unbestimmtheit der absoluten Werte ohne praktische Bedeutung, da ebenso wie die elektrolytischen Lösungstensionen auch die elektrolytischen Verteilungszahlen stets paarweise auftreten, so dass die willkürliche Wahl des Bezugsnullpunktes herausfällt.

Die bei der Verteilung eines neutralen Stoffes zwischen zwei Phasen zu gewinnende Arbeit ist für den Fall, dass wir den zu lösenden Stoff aus der Konzentration 1 in der Gasphase in die gleiche Konzentration in der Flüssigkeitsphase überführen, durch die Gleichung gegeben:

$$A_m = RT \ln L$$

wo L die Verteilungszahl ist. In dem Fall, dass der zu lösende Stoff in ein Lösungsion übergeht, erhalten wir einen analogen Ausdruck, wobei noch hervorzuheben ist, dass wir A_m in diesem Falle als elektrische Energie gewinnen können.

$$A_m = RT \ln P = \varepsilon_P F.$$

Hierin bedeuten F die FARADAYsche Konstante und ε_P die Spannung in Volt, welche auftritt, wenn Gasatome und zugehörige Lösungsionen je in der Einheit der Konzentration vorhanden sind. Aus diesem Grunde habe ich ε_P das elektrolytische Verteilungspotential genannt. Durch diese Beziehungen ist die Bedeutung der elektrolytischen Verteilungszahlen eindeutig festgelegt. Um verstehen zu können, wie die Herren HAMMERSCHMID und LANGE trotz dieser, wie mir scheint, völlig eindeutigen Sachlage zu einer Ablehnung der elektrolytischen Verteilungszahlen gelangt sind, müssen wir etwas weiter ausholen und dem von ihnen eingeschlagenen Gedankengang folgen.

2. Das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, wenn in der Gasphase eine gewöhnliche und in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorhanden ist.

Im Jahre 1905 habe ich[1]) unter Verwendung des GIBBSschen chemischen Potentials für ein aus Gas- und Flüssigkeitsphase bestehendes Zweiphasensystem die Gleichgewichtsbedingungen entwickelt, welche die Dissoziation einer gegebenen Verbindung in den einzelnen Phasen und ihre Verteilung zwischen beiden Phasen bestimmen. Diese Darstellungsweise, die ich auch in meinen späteren Arbeiten angewandt habe, ist inzwischen von vielen anderen Autoren übernommen worden, ohne dass hierbei erwähnt wäre, dass ich diese Darstellung zuerst gegeben habe. Auch HAMMERSCHMID und LANGE bedienen sich in ihrer Arbeit dieser Darstellungsweise und es ist interessant zu verfolgen, aus welchem Grunde sie trotz gleicher Voraussetzungen und Ansätze zu Schlussfolgerungen gelangen, auf Grund deren sie die von mir gezogenen als „mathematisch und physikalisch unrichtig" ablehnen. Um Unklarheiten zu vermeiden, muss ich zunächst meine früheren Ableitungen von neuem entwickeln, wobei ich hervorhebe, dass die Ausführungen von HAMMERSCHMID und LANGE mit den meinen zunächst völlig identisch sind, bis sie an der entscheidenden Stelle abbrechen, anstatt, wie ich es getan habe, die

[1]) Ann. Physik **17**, 285. 1905.

Gleichgewichtsbedingungen vollständig zu entwickeln und aus ihnen die sich ergebenden Folgerungen zu ziehen.

Die Verbindung BS sei in der Gasphase nach der Gleichung

$$BS = B + S \tag{1}$$

in ihre neutralen Zerfallteile und in der Flüssigkeitsphase gemäss der Gleichung

$$BS = \overset{+}{B} + \overset{-}{S} \tag{2}$$

in ihre Lösungsionen zerfallen. Die Gleichgewichtsbedingungen in beiden Phasen werden durch die Gleichungen wiedergegeben:

$$\mu(BS) = \mu(B) + \mu(S), \tag{3}$$

$$\mu'(BS) = \mu'(\overset{+}{B}) + \mu'(\overset{-}{S}), \tag{4}$$

wobei die hinzugefügten Häkchen die Flüssigkeitsphase bedeuten sollen. In der bekannten Form des Massenwirkungsgesetzes geschrieben lauten die entsprechenden Gleichungen

$$c(B) \cdot c(S) = k \cdot c(BS), \tag{3a}$$

$$c'(\overset{+}{B}) \cdot c'(\overset{-}{S}) = k' \cdot c'(BS). \tag{4a}$$

Den Gleichgewichtsbedingungen zwischen beiden Phasen entspricht das folgende Schema

$$\left.\begin{array}{l} \mu(BS) \rightleftarrows \mu(B) + \mu(S) \\ \downarrow\uparrow \\ \mu'(BS) \rightleftarrows \mu'(\overset{+}{B}) + \mu'(\overset{-}{S}). \end{array}\right\} \tag{5}$$

Dieses Schema bedeutet, dass im Falle der neutralen Dissoziation in der Gasphase und der elektrolytischen Dissoziation in der Flüssigkeitsphase in dem Zweiphasensystem Gleichgewicht vorhanden ist, sobald in jeder Phase zwischen der undissoziierten Verbindung und ihren Zerfallteilen Gleichgewicht herrscht und sobald zwischen beiden Phasen Verteilungsgleichgewicht hinsichtlich der undissoziierten Verbindung vorhanden ist. Für den Fall, dass auch in der Flüssigkeitsphase eine neutrale Dissoziation vorhanden sein würde, würde das Gleichgewichtsschema das folgende sein:

$$\left.\begin{array}{ccccc} \mu(BS) & \rightleftarrows & \mu(B) & + & \mu(S) \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ \mu'(BS) & \rightleftarrows & \mu'(B) & + & \mu'(S), \end{array}\right\} \tag{6}$$

d. h. es würden als Gleichgewichtsbedingungen noch hinzukommen, dass auch die chemischen Potentiale der Zerfallteile in den einzelnen Phasen einander gleich wären. Eine derartige Gleichheit der chemischen Potentiale der Zerfallteile ist im Falle der elektrolytischen Dissoziation in einer Phase zwar möglich aber nicht notwendig, sondern

in diesem Falle kann Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestehen, auch wenn

$$\mu(B) \neq \mu'(\overset{+}{B}) \tag{7a}$$

und

$$\mu(S) \neq \mu'(\overset{-}{S}). \tag{7b}$$

Mit den Gleichungen (5) ist jedoch auch der Sonderfall vereinbar, dass diese chemischen Potentiale einander gleich sind. Dies ist aber eine keineswegs notwendige Bedingung für das Gleichgewicht. Die Ursache dafür, dass zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase Gleichgewicht bestehen kann, auch wenn die chemischen Potentiale der Zerfallteile gemäss Gleichung (7) in beiden Phasen nicht einander gleich sind, liegt darin, dass in der Flüssigkeitsphase gemäss Gleichung

$$c'(\overset{+}{B}) = c'(\overset{-}{S}) \tag{8}$$

die Konzentration beider Ionen einander gleich sein muss, während in der Gasphase zwischen $c(B)$ und $c(S)$ ein beliebiges Konzentrationsverhältnis vorhanden sein kann, sofern nur das Produkt $c(B) \cdot c(S)$ den nach Gleichung (3a) notwendigen konstanten Wert hat.

Aus Gleichung (5) ergibt sich für das Verteilungsgleichgewicht die folgende Form der Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu(B) + \mu(S) = \mu'(\overset{+}{B}) + \mu'(\overset{-}{S}), \tag{9}$$

die man unter Einführung der elektrolytischen Verteilungszahlen auch in folgender Form schreiben kann:

$$\mu(B) - \mu'(\overset{+}{B}) = -\{\mu(S) - \mu'(\overset{-}{S})\} = RT \ln \frac{P_B \cdot c(B)}{c'(\overset{+}{B})} - RT \ln \frac{P_S \cdot c(S)}{c'(\overset{-}{S})}. \tag{10}$$

In dieser Gleichung ist die zwischen den beiden Phasen bestehende Potentialdifferenz zugleich auch in der bekannten Form der Nernstschen Gleichung dargestellt. Diese Gleichung besagt in Worten, dass die Stoffe B und S im Falle des Verteilungsgleichgewichts gegen die Flüssigkeitsphase dieselbe Potentialdifferenz zeigen, so dass also Elektroden, an denen die Stoffe B und S elektromotorisch wirksam wären, gegen die Flüssigkeit stets dasselbe Potential hätten, und demnach Kombinationen dieser Elektroden zu galvanischen Elementen stets die elektromotorische Kraft (EMK) Null ergeben würden. Dies ist übrigens nur eine andere Form des Ausdrucks für das bestehende chemische Verteilungsgleichgewicht.

Bis zu diesem Punkte stimmen die Entwicklungen der Herren Hammerschmid und Lange im wesentlichen mit den von mir gegebenen überein. Sie gelangen auch zu der Folgerung, dass die Grösse

der Verteilungszahlen der Stoffe B und S keineswegs bestimmend ist für die Grösse der zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase jeweils vorhandenen Potentialdifferenzen, welche ja nach Gleichung (10) ausser von den P-Werten noch von den Konzentrationsverhältnissen der Zerfallteile in Gas- und Flüssigkeitsphase abhängen. Wenn aber HAMMERSCHMID und LANGE hieraus den Schluss ziehen, dass es „mathematisch und physikalisch unrichtig“ sei, den von mir definierten P-Werten die von mir in der Einleitung definierte Bedeutung wirklicher Verteilungszahlen zuzuschreiben, so muss ich dem widersprechen. Aus Gleichung (10) ergeben sich nämlich für den Sonderfall, dass die zwischen beiden Phasen vorhandene Potentialdifferenz gleich Null ist, die folgenden Gleichungen

$$P_B = \frac{c'(\overset{+}{B})}{c(B)}, \tag{11a}$$

$$P_S = \frac{c'(\overset{-}{S})}{c(S)}. \tag{11b}$$

Diese aber sind identisch mit der von mir in der Einleitung gegebenen Definition der elektrolytischen Verteilungszahlen. Sie geben an, um wie viel die Konzentration der Lösungsionen grösser sein muss als die Konzentration der zugehörigen Gasatome, damit zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase das Potential Null herrscht. Ich glaube hiermit eindeutig gezeigt zu haben, dass die von mir gegebene Definition der P-Werte zu Recht besteht, und dass die gegen sie erhobenen Einwände unbegründet sind.

3. Definition der lösenden und dissoziierenden Kräfte.

Aus der Gleichung (10) folgt weiter, dass im Verteilungsgleichgewicht die Gleichung

$$\frac{c'(\overset{+}{B}) \cdot c'(\overset{-}{S})}{c(B) \cdot c(S)} = P_B \cdot P_S \tag{12}$$

bestehen muss. Diese besagt, dass das Produkt der Konzentrationen der Zerfallteile in der Flüssigkeitsphase dividiert durch ihr Produkt in der Gasphase gleich dem Produkt ihrer elektrolytischen Verteilungszahlen ist.

Aus der Gleichung (12) aber folgt in Verbindung mit den Gleichungen (3) die von mir aufgestellte Gleichung:

$$k' = k \frac{P_B \cdot P_S}{L_{(BS)}}, \tag{13}$$

welche die Dissoziationen in Gas- und Flüssigkeitsphase miteinander

in Verbindung bringt. Diese Gleichung gibt eine bisher fehlende einwandfreie Definition des Dissoziationsvermögens eines Lösungsmittels und zeigt zugleich, dass Lösungs- und Dissoziationsvermögen der Lösungsmittel aufs engste miteinander verknüpft und durcheinander definiert sind. Hiermit dürfte klargestellt sein, dass auch diese Gleichung einwandfrei definiert ist.

4. Die Identität der chemischen und elektrischen Potentialdifferenzen.

Zu diesen Ausführungen seien noch einige Ergänzungen von allgemeinerem Interesse gegeben. In der Formel (10) sind chemische und elektrische Potentialdifferenzen einander gleichgesetzt. Es ist dies nur ein Ausdruck dafür, dass es sich bei dem in Rede stehenden Problem um die Umsetzung chemischer Energie in elektrische handelt, wobei im Sinne der Thermodynamik beide Energiearten einander vollkommen gleichwertig sind. In Gleichung (10) sind darum auch die Differenzen der chemischen Potentiale gleichwertig mit den Differenzen der elektrischen Potentiale, welche ja nur auftreten, sobald die vorhandenen chemischen Potentialdifferenzen Gelegenheit haben, sich in elektrische Energie umzusetzen. Für den Fall, dass die chemischen Potentialdifferenzen gleich Null sind, kann auch keine elektrische Potentialdifferenz entstehen oder bestehen. Es hätte darum auch gar keinen Sinn, wenn man bei dem vorliegenden Problem zwischen den chemischen und den durch sie bedingten elektrischen Potentialdifferenzen einen Unterschied konstruieren wollte. Diese Ausführungen zeigen weiter, dass die gemachten Ansätze nur dann gelten können, wenn es sich bei den erörterten Vorgängen um eine quantitative Umsetzung chemischer in elektrische Energie handelt, d. h. wenn man die entstehenden elektrischen Potentialdifferenzen gemäss der Helmholtzschen Gleichung aus den in dem Elektrolyten erfolgenden chemischen Umsetzungen berechnen kann.

5. Die Rolle des Kontaktpotentials Metall | Metall bei der Messung elektromotorischer Kräfte und bei der Bestimmung der *P*-Werte.

Herr Lange erhebt gegen die *P*-Werte, deren Bestimmung ebenso wie die der elektrolytischen Lösungstensionen am einfachsten durch die Messung der EMK erfolgt, noch von einer ganz anderen Seite her einen Einwand, indem er behauptet, dass in die Messung der EMK stets das bisher unbekannte Kontaktpotential Metall | Metall eingehe. Dieser Einwand richtet sich nicht nur gegen die von mir gegebenen

Ausführungen und gegen die Definition der elektrolytischen Lösungstensionen, sondern ganz allgemein gegen die thermodynamische Theorie der galvanischen Stromerzeugung. Theoretisch kann man auf diesen Einwand kaum etwas erwidern, da die bisher vorliegenden Theorien der Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall die Grössen dieser Potentialdifferenzen weder zu berechnen noch etwas darüber auszusagen erlauben, ob derartige Potentialdifferenzen bei der Messung der EMK überhaupt in die Erscheinung treten. Ebensowenig liegen eindeutige Messungen über die Grösse dieser Kontaktpotentiale vor. Auf Grund anderer Überlegungen aber ist gegen diesen Einwand das Folgende zu sagen: Wenn bei der Messung der EMK galvanischer Ketten das Kontaktpotential zwischen den beiden Metallen eine nachweisbare Rolle spielen würde, so dürfte es nicht möglich sein, die gemessenen EMK aus den in dem Elektrolyten stattfindenden chemischen Umsätzen zu berechnen. Da aber solche Berechnungen in allen bisher durchgemessenen galvanischen Ketten Werte ergeben, welche innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen Werten in Übereinstimmung sind (Gültigkeit der HELMHOLTZschen Gleichung), so kann man hieraus den Schluss ziehen, dass ein Kontaktpotential zwischen den Metallen bei der Messung der EMK nur mit einem Betrag in die Erscheinung treten kann, der unterhalb der Fehlergrenze der bisher erreichten Messgenauigkeiten liegt.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auf Grund der Tatsache, dass die Wasserstoffelektrode an allen selbst unwirksamen Metallen wie Gold, Platin, Iridium oder Palladium das gleiche Potential ergibt. Alles in allem kann man hieraus folgern, dass zum mindesten noch kein Nachweis erbracht ist, dass bei der Messung der EMK das Kontaktpotential Metall | Metall mit einem nachweisbaren Betrage in die Erscheinung tritt[1]).

Im übrigen sei aber nachdrücklich hervorgehoben, dass das Vorhandensein einer Kontaktpotentialdifferenz Metall | Metall die Richtigkeit der gegebenen theoretischen Ableitung der P-Werte in keiner Weise beeinträchtigt, sondern bei praktischen Berechnungen der P-Werte aus den gemessenen EMK nur insofern berücksichtigt werden

---

[1]) Hiermit ist nicht gesagt, dass eine Kontaktpotentialdifferenz Metall | Metall überhaupt nicht vorhanden ist, sondern nur, dass eine solche bei der Messung elektromotorischer Kräfte nicht nachweisbar in die Erscheinung tritt. Ob dies eine Folge eintretender Kompensationen ist, oder wie dies sonst gedeutet werden kann, sei hier nicht weiter erörtert.

müsste, als man von den gemessenen EMK den Wert des Kontaktpotentials Metall | Metall abziehen müsste. Man kann die P-Werte, wie aus den Gleichungen (11) und (12) hervorgeht, auch ohne Messung der EMK aus den Dissoziationsprodukten in Gas- und Flüssigkeitsphase berechnen. Würde man hierbei P-Werte erhalten, welche mit den aus den EMK berechneten übereinstimmen, so würde dies zugleich ein Beweis dafür sein, dass Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall nicht nachweisbar in die Erscheinung treten.

6. Die thermodynamischen Beziehungen zwischen Gasionen, Gasatomen und Lösungsionen.

Der Haupteinwand, den die Herren Hammerschmid und Lange gegen die P-Werte erheben und der wohl auch den Ausgangspunkt ihrer ablehnenden Stellung bildet, liegt darin, dass sie der Ansicht sind, dass Gasatom und Lösungsion „Teilchen verschiedener Art" seien, und dass man bei dem Übergang eines Gasatoms in ein Lösungsion nicht von einer gewöhnlichen Übergangsenergie sprechen könne. Im Laufe einer ausführlichen brieflichen Diskussion hat Herr Lange diesen Einwand in folgender Weise definiert: „Die beiden Teilchen Atom und Ion unterscheiden sich um ein Elektron, dessen μ-Wert im Sinne der üblichen μ-Thermodynamik ebensowenig vernachlässigt werden kann, wie etwa der μ-Wert eines elektroneutralen Teilchens bei irgendeinem elektroneutralen Reaktionsschema."

Leider hat Herr Lange bisher keinen Ansatz gegeben, wie er sich eine andere Berücksichtigung des μ-Wertes eines Elektrons bei dem vorliegenden Problem denkt, als sie in den von mir gegebenen Ansätzen enthalten ist. Ich möchte daher einige Beispiele durchsprechen, um nachzuweisen, dass der μ-Wert des Elektrons in meinen Ansätzen ebenso vollständig berücksichtigt ist, wie bei einer elektroneutralen Reaktion der μ-Wert eines einzelnen neutralen Teilchens. Zur Erhöhung der Klarheit und im Anschluss an den Schlusssatz der Langeschen These beginne ich hierbei mit einer gewöhnlichen elektroneutralen Reaktion. Wir betrachten die folgende Reaktion:

$$BS = B + S. \tag{14}$$

Wenn alle Reaktionsteilnehmer in der Konzentration 1 vorliegen und wir die chemischen Potentiale auf diese Konzentration 1 beziehen, so können wir die freie Bildungsenergie der Verbindung durch Gleichung (15) darstellen:

$$\mu(BS)_{c=1} - \{\mu(B)_{c=1} + \mu(S)_{c=1}\} = RT \ln k = \text{Bildungsenergie}. \tag{15}$$

Hierin bedeutet k die Dissoziationskonstante.

Der experimentellen Bestimmung zugänglich ist allein die Bildungsenergie oder die ein Mass dieser Bildungsenergie bildende Dissoziationskonstante.

Es ist bekannt, dass es unmöglich ist, Absolutwerte der chemischen Potentiale zu bestimmen, und dass es auch nicht möglich ist, die chemischen Potentiale von B und S einzeln zu berechnen. Die Bildungsenergie gibt vielmehr nur die Differenz der chemischen Potentiale der reagierenden Atome im verbundenen und im unverbundenen Zustande, und es ist thermodynamisch unmöglich, die Bildungsenergie in zwei Teile zu zerlegen, die den reagierenden Atomen getrennt zukommen.

In Analogie zu der Gleichung (14) kann man den Zerfall eines Gasatoms in ein Gasion und sein freies Elektron gemäss Gleichung (16) darstellen:

$$\text{Gasatom} = \text{Gasion} + \text{Elektron}. \tag{16}$$

Dieser Reaktion entspricht die Energiegleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\mu(\text{Gasatom})_{c=1} - \{\mu(\text{Gasion})_{c=1} + \mu(\text{Elektron})_{c=1}\} \\ &\qquad = \text{Ionisierungsenergie.} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Zu dieser Gleichung ist zu bemerken, dass sie nur für den Fall gilt, dass sich das Elektron im Unendlichen von dem Ion befindet, denn die Ionisierungsenergie ist dadurch definiert, dass das Elektron des neutralen Atoms aus seiner Normalbahn in das Unendliche befördert wird.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass es auch in diesem Falle unmöglich ist, die μ-Werte des Gasions und des Elektrons einzeln zu bestimmen oder die Ionisierungsenergie in zwei Teile zu zerlegen, von denen einer dem Ion und der andere dem abgetrennten Elektron zukäme. Durch die Gleichung (17) ist vielmehr nichts weiter festgelegt, als der Energieinhalt des Systems (Ion + abgetrenntes Elektron) und zwar nicht in seinem Absolutwert, sondern nur in seinem Relativwert zu dem Energieinhalt des neutralen Atoms. Eine getrennte Bestimmung der μ-Werte des gebildeten Gasions und des zugehörigen Elektrons ist unmöglich und hätte in den hier betrachteten Zusammenhängen auch keinen physikalischen Sinn, denn was in alle von mir aufgestellten Formeln eingeht, ist stets nur der Energiewert des ganzen zusammengehörigen Systems (Ion + zugehöriges Elektron).

Es ist darum nicht nur zweckmässiger, sondern mathematisch und physikalisch richtiger, wenn man auf die unmögliche Zerlegung der Ionisierungsenergie verzichtet und den Zustand des Gasions gegen-

über dem des Atoms dadurch definiert, dass sich das Elektron bei dem neutralen Atom in seiner Normalbahn, beim zugehörigen Gasion aber im Unendlichen befindet. Man erhält alsdann die Gleichung (17a), die mit Gleichung (17) identisch ist:

$$\mu(\text{Gasatom})_{c=1} - \mu(\text{Gasion})_{c=1} = \text{Ionisierungsenergie}. \quad (17\,\text{a})$$

In dieser Gleichung umschliesst somit der μ-Wert des Ions im Sinne der LANGEschen These den μ-Wert des zugehörigen Elektrons.

Wo in meinen Arbeiten von dem μ-Wert eines Ions die Rede ist, bezieht sich seine Definition stets auf die Gleichung (17a), und es braucht kaum nochmals ausgesprochen zu werden, dass eine Zerlegung der Ionisierungsenergie in den μ-Wert eines isolierten Ions und den μ-Wert eines isolierten Elektrons im LANGEschen Sinne unmöglich ist, und dass eine solche Zerlegung für die hier behandelten Fragen auch gar keine Bedeutung hat.

Ganz analoge Betrachtungen gelten auch für den Übergang eines Gasatoms in ein Lösungsion, nur dass sich beim Lösungsion das Elektron nicht im Unendlichen, sondern in einer bestimmten durch die spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel bedingten Lage befindet. Den Übergang eines Gasatoms in ein Lösungsion können wir demnach durch folgende Gleichung darstellen:

$$\left.\begin{aligned} &\mu(\text{Gasatom})_{c=1} - \mu(\text{Lösungsion})_{c=1} = \\ &= \text{elektrolytische Lösungs- oder Verteilungsenergie} = RT \ln P. \end{aligned}\right\} (18)$$

Diese Gleichung ist formal und sachlich übereinstimmend mit der Gleichung (19), welche die Verteilung einer neutralen Verbindung zwischen zwei Phasen regelt.

$$\mu(BS)_{c=1} - \mu'(BS)_{c=1} = \text{Lösungs- oder Verteilungsenergie} = RT \ln L. \quad (19)$$

Auf Grund dieser Übereinstimmung habe ich die P-Werte die elektrolytischen Lösungs- oder Verteilungszahlen genannt, weil sie das Mass der elektrolytischen Lösungskräfte in demselben Sinne bestimmen, wie die L-Werte die Lösungskräfte bei elektroneutralen Lösungsvorgängen. Ich habe aber gleichzeitig darauf hingewiesen, dass zwischen den Vorgängen nach (18) und (19) die beiden folgenden schon vorhin erörterten Unterschiede bestehen:

a) Vorgänge nach (19) können für sich allein, Vorgänge nach (18) nur paarweise gekoppelt erfolgen, weil sonst elektrostatische Zusatzkräfte auftreten.

b) Die Bedingung für das Verteilungsgleichgewicht ist für Vorgänge nach (19) gegeben durch die Gleichung

$$\mu_{\text{Gas}}(BS) = \mu_{\text{Lösung}}(BS),$$

für Vorgänge nach (18) aber durch die Gleichung

$$\mu(B) + \mu(S) = \mu'(\overset{+}{B}) + \mu'(\overset{-}{S}).$$

Die Bedeutung dieser Gleichungen habe ich schon vorhin ausführlich erörtert.

Wenn nun Herr LANGE ein neutrales Teilchen in Gas- und Flüssigkeitsphase als „Teilchen gleicher Art“, ein Gasatom und das entsprechende Lösungsion aber als „Teilchen verschiedener Art“ bezeichnet, so halte ich eine solche Unterscheidung nicht nur für unzweckmässig, sondern sogar für irreführend.

Es besteht kein Zweifel darüber, dass ein neutrales gelöstes Teilchen auch in rein chemischem Sinne[1]) etwas anderes ist als das gleiche Teilchen in der Gasphase. Denn der Lösungsvorgang besteht darin, dass zwischen Lösungsmittel und Gelöstem spezifische Wechselwirkungen stattfinden, so dass die in Lösung gehenden Teilchen durch Bindungen mit den Lösungsmittelmolekülen beeinflusst werden und zwar um so mehr, je grösser die Lösungskräfte sind. Der Unterschied bei dem Übergang eines neutralen Teilchens aus der Gasphase in die Flüssigkeitsphase gegenüber dem Übergang eines Gasatoms in das zugehörige Lösungsion besteht nur darin, dass in dem ersten Fall das Teilchen neutral bleibt, während es in dem zweiten Fall durch die spezifische Wirkung der Lösungskräfte einen Ladungszustand annimmt. Ich habe in meinen Arbeiten darauf hingewiesen[2]), dass dies nicht anders ist, als wenn beim Eintritt einer Verbindung aus zwei neutralen Atomen sich in dem einen Falle eine unpolare, in dem anderen Falle aber eine polare, d. h. eine solche Verbindung bildet, in der die sich verbindenden Atome durch die spezifische Art ihrer Bindungskräfte einen Ladungszustand annehmen. Eine nähere Erforschung der chemischen Bindungskräfte ebenso wie der Lösungskräfte kann erst Aufschluss geben, über die spezifische Art der Bindungskräfte, unter denen die Atome neutral bleiben oder einen Ladungszustand annehmen. Die Bildungsenergie einer Verbindung (BS) aus

---

[1]) Siehe hierzu eine im Druck befindliche Arbeit von K. FREDENHAGEN, W. HÜCKEL und G. JUNG. [2]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) 152, 341ff. 1931.

den neutralen Atomen B und S ist auf jeden Fall durch die Gleichung gegeben:

$$\mu(B)_{c=1} + \mu(S)_{c=1} - \mu(BS)_{c=1} = RT \ln K, \tag{20}$$

ganz unabhängig davon, ob die entstehende Verbindung unpolar oder polar ist. In demselben Sinne gelten auch für die Lösungsvorgänge die gleichen Energiebeziehungen unabhängig davon, ob durch die spezifische Art dieser Vorgänge ein Ladungszustand herbeigeführt wird oder nicht[1]).

7. Beziehungen zwischen Solvatations-, Ionisierungs- und elektrolytischer Lösungsenergie.

Fajans hat die Übergangsenergie eines Gasions in ein Lösungsion seine Solvatationsenergie genannt und gezeigt, wie man mit Hilfe eines abgeänderten Haber-Bornschen Kreisprozesses zwar nicht die Solvatationsenergien direkt aber doch Differenzen zweier Solvatationsenergien berechnen kann. Nach dem Hessschen Wärmesatz ergibt sich nun, dass zwischen Solvatations-, Ionisierungs- und elektrolytischer Lösungsenergie die folgende einfache Beziehung besteht:

$$\left.\begin{aligned}\text{Solvatationsenergie} &= \text{Ionisierungsenergie}\\ &\quad + \text{elektrolytische Lösungsenergie},\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned}\mu(\text{Gasion})_{c=1} - \mu(\text{Lösungsion})_{c=1} &= \{\mu(\text{Gasion})_{c=1} - \mu(\text{Gasatom})_{c=1}\}\\ &\quad + \{\mu(\text{Gasatom})_{c=1} - \mu(\text{Lösungsion})_{c=1}\}.\end{aligned}\right\} \tag{21a}$$

Diese von mir entwickelte Beziehung[2]) gestattet einerseits eine direkte Bestimmung der relativen Solvatationsenergien und andererseits ihre Zerlegung in einen vom Lösungsmittel unabhängigen Teil (die Ionisierungsenergie), und einen durch den spezifischen Einfluss des Lösungsmittels bedingten Teil (die elektrolytische Lösungsenergie), welche gleich $RT \ln P$ ist. Die weitere Beachtung dieser Zusammenhänge scheint mir für die Entwicklung einer Theorie der Lösungskräfte von entscheidender Bedeutung zu sein.

Die von Fajans definierten Solvatationsenergien, Übergang des Gasions in das Lösungsion, und die von mir definierten elektrolytischen Lösungsenergien (P-Werte), Übergang des Gasatoms in das Lösungsion, sind also nur durch die bekannten vom Lösungsmittel unabhängigen Ionisierungsenergien verschieden. Sofern es sich nur um energetische Zusammenhänge handelt, und sofern die nötigen Daten bekannt sind,

---

[1]) Näheres siehe in meinen früheren Arbeiten, z. B.: Z. Physik **152**, 321. 1931.

[2]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 65. 1929. **152**, 359. 1931. Daselbst auch durchgerechnete Beispiele.

was mir freilich für die Solvatationsenergien an sich nicht der Fall zu sein scheint, ist es also gleichgültig, ob man die FAJANSschen Solvatationsenergien oder meine elektrolytischen Lösungsenergien (P-Werte) verwendet. Nach anderer Richtung bestehen jedoch hinsichtlich der Bedeutung beider Grössen wesentliche Unterschiede, auf die ich in der mit Herrn FAJANS in Aussicht genommenen Diskussion eingehen werde.

8. Ist die elektrolytische Dissoziation durch rein elektrostatische Kräfte erklärbar, oder muss man auf spezifische chemische Kräfte zurückgreifen?

FAJANS[1]) hat eine elektrostatische Deutung der Solvatationsenergien gegeben, nach welcher die Gasionen Dipolmoleküle der Lösungsmittel nach elektrostatischen Gesetzen anlagern. M. BORN[2]) hat auf Grund der Annahme, dass eine Parallelität zwischen den Dielektrizitätskonstanten (DK) der Lösungsmittel und ihrem Lösungsvermögen vorhanden sei, eine Berechnung der Solvatationsenergien auf elektrostatischer Grundlage durchgeführt. Ich habe jedoch gezeigt, dass diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, und dass z. B. H_2O und HF trotz nahezu gleicher DK ein völlig verschiedenes Lösungsvermögen besitzen, woraus sich gemäss Gleichung (21) völlig verschiedene Solvatationsenergien ergeben. Zum Beleg seien von den von mir zusammengestellten Tatsachen[3]) nur erwähnt:

1. Dass Chlor, Brom und Jod in Fluorwasserstoff keine Ionen bilden;

2. dass in flüssigem Fluorwasserstoff kein anderes Anion als ausschliesslich das Fluorion gebildet wird;

3. dass das Fluor, das gegen Wasser und Flusssäure von allen Elementen die grösste Tendenz zur Bildung von Anionen besitzt, in flüssigem Ammoniak keine Ionen in nachweisbarer Menge bildet, und

4. dass die Blausäure, welche von allen bisher untersuchten Lösungsmitteln die grösste DK besitzt, kein irgendwie erhebliches elektrolytisches Lösungsvermögen besitzt.

Soweit ich sehe, hat sich inzwischen und wohl wesentlich erst im Anschluss an meine Arbeiten[4]) die Ansicht durchgesetzt, dass eine

---

[1]) K. FAJANS, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 539. 1919. [2]) M. BORN, Z. Physik **1**, 45. 1920. [3]) K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. **37**, 257. 1931. [4]) Mir ist jedenfalls keine Stelle in der Literatur bekannt, an der dies vor dem Erscheinen meiner Arbeiten in dem hier besprochenen Zusammenhang mit Klarheit ausgesprochen wäre.

rein elektrostatische Erklärung der elektrolytischen Lösungskräfte nicht möglich ist.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Kräfte man zur Erklärung der elektrolytischen Lösungskräfte heranziehen kann. Da ich vorhin darlegte, dass der von dem Lösungsmittel abhängige Teil der Solvatationsenergien den von mir definierten elektrolytischen Lösungskräften, den P-Werten, entspricht, so ist diese Frage identisch mit der nach der Ursache der elektrolytischen Lösungskräfte. Ich habe nach dieser Richtung die Theorie entwickelt, dass nur solche Elemente oder Atomgruppen in einem gegebenen binären Lösungsmittel (KA) Ionen zu bilden vermögen, welche zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels, also zu K und A verschiedene Affinitäten haben. Ein Beweis hierfür folgt aus der thermodynamischen Überlegung, dass ein Element E, das aus dem gasförmigen (KA) den Bestandteil K entwickelt, das also zu A eine grössere Affinität hat als zu K, auch aus dem flüssigen (KA) den Bestandteil K entwickeln muss. Dies aber ist nur möglich, wenn die Ionenbildung gemäss folgender Gleichung erfolgt:

$$E + \overset{+}{K} = \overset{+}{E} + K.$$

Diese Gleichung ist offenbar identisch mit der rein chemischen Gleichung

$$E + KA = EA + K.$$

Wenn die Verwandtschaftsverhältnisse des Elements E umgekehrt liegen, d. h. wenn es zu K eine grössere Verwandtschaft als zu A hat, so muss es aus dem Lösungsmittel (KA) den Bestandteil A entwickeln und demgemäss als Anion in Lösung gehen. Weiter lässt sich zeigen, dass die Tendenz, mit der ein Element in einem Lösungsmittel Ionen zu bilden bestrebt ist, um so grösser ist, je verschiedener seine Verwandtschaften zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels sind. Für den Fall der Gleichheit beider Verwandtschaften muss sich das Element dem Lösungsmittel gegenüber neutral verhalten, d. h. in ihm weder Anionen noch Kationen bilden.

Ich habe diese Schlüsse zuerst auf theoretischem Wege abgeleitet, sie dann aber an einem umfangreichen experimentellen Material bestätigen können, nämlich an den Lösungsmittelgruppen: 1. des Wassers und der Alkohole, 2. des Ammoniaks und der Alkylamine, 3. der Flusssäure und der anderen Halogenwasserstoffsäuren sowie 4. der Blausäure und des Acetonitrils[1]).

[1]) Siehe besonders die Zusammenstellung in Z. Elektrochem. **37**, 257. 1931.

Sollte mir in den vorstehenden Ausführungen kein Irrtum unterlaufen sein, so wären die elektrolytischen Lösungskräfte Funktionen der chemischen Affinitäten der Elemente zu den binären Zerfallteilen der Lösungsmittel. Dementsprechend müssten dann auch die heute herrschenden Anschauungen über das Zustandekommen der elektrolytischen Dissoziation und der elektrolytischen Solvatationsenergien grundlegend in der von mir in meinen Arbeiten angebahnten Richtung geändert werden.

Leider hat Herr LANGE zu dieser für das ganze Problem doch entscheidenden und überdies leicht kritisch zu übersehenden Frage, weder in seinen früheren Arbeiten noch in seiner Entgegnung, Stellung genommen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die von mir definierten elektrolytischen Lösungs- oder Verteilungszahlen (P-Werte), mathematisch wie physikalisch in völlig einwandfreier Weise definiert sind. Hiermit ist auch die Gültigkeit der Gleichung

$$k' = k \frac{P_B \cdot P_S}{L_{(BS)}}$$

eindeutig bewiesen, welche das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels definiert und in seiner Abhängigkeit von den Lösungskräften festlegt.

2. Was den Einwand anbetrifft, dass ich bei der Berechnung der P-Werte die Kontaktpotentialdifferenz Metall | Metall unberücksichtigt gelassen hätte, so ist hierauf folgendes zu erwidern:

a) Dieser Einwand betrifft nicht die Definition der P-Werte an sich, sondern würde nur insofern zu berücksichtigen sein, als man bei Berechnung der P-Werte aus den EMK von den gemessenen EMK die betreffenden Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall in Abzug bringen müsste.

b) Andererseits aber ist hervorzuheben, dass bis heute kein Anlass zu der Annahme vorliegt, dass bei der Messung der EMK eine derartige Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Metallen eine nachweisbare Rolle spielt. Es müssten sonst alle EMK fehlerhaft sein, welche man aus den in den Elektrolyten sich abspielenden chemischen Vorgängen auf thermodynamischem Wege berechnet hat, was kaum zutreffen dürfte.

3. Herr LANGE erhebt den Einwand, dass bei meinen thermodynamischen Entwicklungen der μ-Wert des Elektrons unberücksichtigt geblieben sei, und stellt den Satz auf: „Die beiden Teilchen Atom und Ion unterscheiden sich um ein Elektron, dessen μ-Wert im Sinne der üblichen μ-Thermodynamik ebensowenig vernachlässigt werden kann, wie etwa der μ-Wert eines elektroneutralen Teilchens bei irgendeinem elektroneutralen Reaktionsschema“. Demgegenüber habe ich ausführlich dargelegt, dass in meinen Ansätzen der μ-Wert des Elektrons in genau derselben Weise berücksichtigt ist, wie man bei einer elektroneutralen Reaktion den μ-Wert eines einzelnen neutralen Teilchens berücksichtigt. Ein Gasatom und ein Elektron unterscheiden sich thermodynamisch nicht durch das Elektron an sich, sondern dadurch, dass sich das Elektron bei dem Atom in seiner Normalbahn, beim Gasion aber im Unendlichen befindet. Wenn man das Gasion in dieser Weise definiert, und das ist bei meinen Ansätzen selbstverständlich stets der Fall gewesen, so ist die Ionisierungsenergie völlig eindeutig durch die Gleichung gegeben:

$$\mu\,(\text{Gasatom})_{c=1} - \mu\,(\text{Gasion})_{c=1} = \text{Ionisierungsenergie}.$$

Bei einem Lösungsion befindet sich das Elektron nicht im Unendlichen, sondern in einer durch die spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel bedingten Lage. Es gilt auch hier eindeutig die Gleichung:

$$\mu\,(\text{Gasatom})_{c=1} - \mu\,(\text{Lösungsion})_{c=1}$$
$$= \text{elektrolytische Lösungsenergie} = RT \ln P.$$

4. Während man früher der Ansicht war, dass die Solvatationsenergie in rein elektrostatischer Weise gedeutet werden könne, hat sich wesentlich auf Grund meiner Arbeiten, in denen ich nachwies, dass die angenommene Parallelität zwischen der DK der Lösungsmittel und ihrem Lösungs- und Ionisierungsvermögen nicht vorhanden ist, die Ansicht durchgesetzt, dass man zur Erklärung der elektrolytischen Dissoziation wie der elektrolytischen Lösungskräfte auf spezifisch chemische Kräfte zurückgreifen müsse.

Ich habe weiter gezeigt, dass die Solvatationsenergie gleich der Summe der Ionisierungsenergie und der elektrolytischen Lösungsenergie ist, wobei allein die letztere vom Lösungsmittel abhängig ist. Die Frage nach der Ursache der elektrolytischen Dissoziation läuft hiermit auf die Frage hinaus, von welchen Kräften die elektrolytischen

Lösungskräfte (P-Werte) abhängen. Ich habe nach dieser Richtung sowohl auf theoretischem wie auf experimentellem Wege den Nachweis geführt, dass die P-Werte Funktionen der Verwandtschaften der Elemente zu den binären Zerfallteilen der Lösungsmittel sind. Zu dieser für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation wie der elektrolytischen Lösungskräfte grundlegenden Folgerung hat Herr LANGE, weder in seinen Arbeiten noch in seiner Entgegnung, Stellung genommen.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

13. November 1931.

Redaktionelle Bemerkung.

Herr FREDENHAGEN hatte bereits im Juni 1931 eine Abhandlung gleichen Titels wie die vorstehende eingereicht. Auf Ersuchen der Redaktion hat dann zunächst ein eingehender Meinungsaustausch zwischen ihm und Herrn LANGE stattgefunden, in dessen Verlauf die vorstehende Abhandlung und die nachfolgenden Schlussbemerkungen ihre jetzigen Fassungen erhalten haben.

Beiden Parteien danken wir für ihr ernstliches Bemühen um Herbeiführung einer Verständigung und Präzisierung der noch bestehenden Meinungsverschiedenheiten.

Die Herausgeber.

Schlussbemerkungen zur Diskussion mit Herrn K. Fredenhagen.

Zugleich Kritik einiger vermeintlicher Gründe für die Vernachlässigung des Galvanipotentials Metall | Metall in der galvanischen Kette.

Von

H. Hammerschmid und E. Lange.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 12. 31.)

Als Stellungnahme zu einem vorausgegangenen Briefwechsel mit Herrn Fredenhagen und zu seinen beiden gleichzeitig veröffentlichten Arbeiten wird, insbesondere im Anschluss an die Grundauffassung des Herrn Fredenhagen, dass elektrische und chemische Potentialdifferenz „identisch" seien [d. h. offenbar $({}_{\mathrm{I}}\varphi_i - {}_{\mathrm{II}}\varphi_i) z_i F = + ({}_{\mathrm{I}}\mu_i - {}_{\mathrm{II}}\mu_i)$], noch einmal auf die Gleichgewichtsbeziehung für das das $\Delta\mu$ kompensierende Galvanipotential $[({}_{\mathrm{I}}\varphi_i - {}_{\mathrm{II}}\varphi_i) z_i F = - ({}_{\mathrm{I}}\mu_i - {}_{\mathrm{II}}\mu_i)]$ hingewiesen (umgekehrtes Vorzeichen!). Unter den sich hieran anschliessenden speziellen Diskussionspunkten wird vor allem auf das nicht zu vernachlässigende Galvanipotential Metall | Metall in der galvanischen Kette und auf eine Reihe anderer, mit einzelnen Ionenübergängen zusammenhängender Meinungsverschiedenheiten aufmerksam gemacht.

Unsere Stellungnahme zu den in dem Briefwechsel mit Herrn K. Fredenhagen berührten, zu den in der vorstehenden Entgegnung[1]) enthaltenen Einzelheiten sowie zu den uns vorliegenden folgenden Schlussbemerkungen[2]) des Herrn Fredenhagen kann sich nur auf einige wenige ausgewählte Punkte erstrecken. Wir wollen uns dabei der Form von Thesen bedienen und auf die Angabe der Ableitungen und Zwischenrechnungen verzichten, einmal deshalb, weil sich bereits in unserer Erwiderung[3]) die nötigen Grundlagen finden, an denen sich ebenso wie an den dort in den Schlussthesen a bis m formulierten Folgerungen praktisch nichts geändert hat, ferner weil an anderer Stelle[4]) eine Spezialfrage ausführlich behandelt ist, die in verschiedener Hinsicht unsere ablehnende Stellungnahme zu manchen Ansichten von Herrn Fredenhagen erkennen lässt, und endlich aus

---

1) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 81. 1932. 2) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 110. 1932. 3) H. Hammerschmid und E. Lange, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 85. 1931. 4) H. Hammerschmid und E. Lange, Physikal. Z. **32**, 958. 1931.

dem Grunde, weil uns nicht alle dieser (zum Teil im Briefwechsel ausführlicher behandelten) Fragen so viel allgemeines Interesse zu bieten scheinen, dass wir — im Sinne der heute mehr denn je notwendigen Beschränkung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf das Notwendigste — erheblichen Raum der Zeitschrift dafür in Anspruch nehmen möchten.

1. Thermodynamische Aussagen über einzelne Ionenübergänge lassen sich nicht mit der einfachen, auf Übergänge elektroneutraler Teilchen (oder elektroneutraler Kombinationen von Ionen) anwendbaren μ-Thermodynamik, sondern nur mittels einer auch den elektrischen Zustand der Phasen (φ, χ, ψ) und die dadurch beeinflussten Potentiale α, η der Ionen berücksichtigenden Thermodynamik treffen[1]).

Demzufolge vermögen wir nicht der Ansicht von Herrn FREDENHAGEN zuzustimmen, der ausschliesslich mit der elektroneutralen μ-Thermodynamik rechnet und diese z. B. bei der Definition der einzelnen P-Werte anwendet, die er in einer physikalisch wohl nicht verständlichen Weise mit einem „Übergang eines Gasatoms → Lösungsion" in Beziehung bringt, dass wir uns in den hier wesentlichen Punkten der von ihm gegebenen Beziehungen bedienten, ja, dass der hier zur Diskussion stehende Teil seiner Ableitungen mit den unserigen „völlig identisch"[2]) sei. Die trotz teilweiser formaler Ähnlichkeit vorhandene Verschiedenheit in den Grundlagen tritt gerade in den folgenden Meinungsverschiedenheiten, z. B. über den physikalischen Sinn des erwähnten „Übergangs Gasatom → Lösungsion" zutage. Allein bei strenger Berücksichtigung und Auseinanderhaltung rein chemischer und elektrischer Potentiale lassen sich neue Erkenntnisse, z. B. betreffs Galvanipotentiale und Voltapotentiale formelmässig erhalten.

2. Die thermodynamisch einwandfrei definierte chemische Solvationsenergie eines Ions i stellt die beim reversiblen Eintritt eines Ions i aus einem gasförmigen Normalzustand g in eine (unter Umständen ideal verdünnte, Aktivität = 1) Lösung II frei werdende normale freie Bindungsenergie ${}_g\mu_i - {}_{\mathrm{II}}\mu_i$ zwischen dem Ion und dem betreffenden Lösungsmittel dar. Sie ist das energetische Mass für die betreffenden „freien" Lösungskräfte.

3. Die hiervon unabhängige atomtheoretische Deutung dieser Energie unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante des Lösungs-

---

[1]) E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930.

[2]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 83, Zeile 2 von unten. 1932.

mittels [BORNsche Formel[1]), Bild von FAJANS[2])] besitzt nur Näherungscharakter, wie man es auf Grund der schon von BORN und von FAJANS selbst angegebenen Einschränkungen[3]) niemals anders aufgefasst hat.

4. Mit den früheren Punkten a und b, die sich inhaltlich mit den obigen Thesen 2 und 3 decken, hat sich im Briefwechsel Herr FREDENHAGEN einverstanden erklärt. Damit erledigt sich sein Vorwurf[4]), dass „LANGE und MIŠČENKO unverändert die Anschauung vertreten, Lösungsionen seien solvatisierte Gasionen"; zumal in unserer Arbeit[5]), die auch auf die kritische Arbeit[6]) von Herrn FREDENHAGEN „Sind Lösungsionen solvatisierte Gasionen?" kurz Bezug nimmt, auf den Näherungscharakter der Deutung hingewiesen worden ist.

Für feinere Betrachtungen ist (in Übereinstimmung mit Herrn FREDENHAGEN) die chemische Spezifität des Lösungsmittels mehr oder weniger mit zu beachten. Die einfache Deutung der Solvatation ist vor allem dann nicht möglich, wenn zwischen Lösungsmittel und Gelöstem tiefgreifende chemische Reaktionen eintreten. Die experimentellen Befunde von Herrn FREDENHAGEN am HF als Lösungsmittel[7]) weisen solche Reaktionen auf.

5. Beim reversiblen Übergang eines Ions zwischen zwei im Gleichgewicht befindlichen Phasen I und II folgt aus der Gleichheit der elektrochemischen Potentiale ${}_{\rm I}\eta_i = {}_{\rm II}\eta_i$ die Beziehung für das sich einstellende Galvanipotential ${}^{\rm I}\varDelta^{\rm II}\varphi = \frac{{}_{\rm II}\mu_i - {}_{\rm I}\mu_i}{z_i \cdot F}$, durch welches die endliche Differenz der chemischen Potentiale gerade kompensiert wird. (Bei dieser Differenzbildung fallen übrigens alle etwa gegen die Wahl des in 2 erwähnten gasförmigen Normalzustands vorhandenen Bedenken fort.) Der gleiche Index i bei den μ-Grössen besagt bekanntlich, dass sie sich auf die Arbeiten bei der Ablösung des gleichen Teilchens i von den beiden Phasen I und II beziehen; in diesem Sinne sind die in der Definition für P nach 7 vorkommenden μ-Grössen auf verschiedene Teilchen (Atom $\neq$ Ion) bezogen zu denken.

6. Als Mass für die „freien Lösungskräfte", und zwar für die chemische Normalübergangsenergie ${}_{\rm II}\mu_i - {}_{\rm I}\mu_i$ kann man — formal analog

---

1) M. BORN, Z. Physik 1, 45. 1920. 2) K. FAJANS, Naturw. 9, 729. 1921. 3) Z. B.: K. FAJANS, Naturw. 11, 165. 1923. Insbesondere S. 166, Abs. 3, werden Bedenken gegen die Annahme rein „elektrostatischer" Kräfte zwischen starren Ionen und Dipolen geäussert. 4) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) 152, 332. 1931. 5) E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, loc. cit., S. 9. 6) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) 140, 72. 1929. 7) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) 128, 14. 1927.

elektroneutralen Verhältnissen — für das Ion i den Ionenverteilungskoeffizienten k_i nach $RT \ln k_i = {}_{\text{II}}\mu_i - {}_{\text{I}}\mu_i$ benutzen. Sofern in einem elektrochemischen Zweiphasensystem das Verhältnis der realen Konzentrationen $\frac{{}_{\text{I}}c_i}{{}_{\text{II}}c_i}$ zufällig $= k$ ist, ist ${}_{\text{II}}\mu_i = {}_{\text{I}}\mu_i$, also nach 5 auch ${}^{\text{I}}\Delta^{\text{II}}\varphi = 0$.

7. Demgegenüber lautet die Definition für den einzelnen P-Wert von Herrn FREDENHAGEN $RT \ln P = {}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}$. Sie besagt: Könnte man zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ein reales Konzentrationsverhältnis $\frac{{}_{\text{I}}c_{B^+}}{{}_g c_B} = P$ herstellen, dann wäre die Differenz ${}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}$ des chemischen Potentials des Atoms B in der Gasphase bzw. des Ions B^+ in der Flüssigkeitsphase gleich Null. Hierbei bedeutet, wie üblich, unter der vereinfachenden Voraussetzung idealer Verhältnisse $\mu = \mu + RT \ln c$.

Die Differenz ${}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}$ dürfte vielleicht einen mathematisch eindeutigen (wenn auch nicht zahlenmässig bekannten) Wert besitzen; sie hat aber in physikalischer Hinsicht nicht den Charakter einer (chemischen normalen) Übergangsenergie, ist also auch kein Mass für die Lösungskräfte zwischen Ion und Lösungsmittel. ${}_g\mu_B$ und ${}_{\text{I}}\mu_{B^+}$ beziehen sich nicht auf gleiche, sondern auf ungleiche Teilchen im Sinne von 5. Das Atom und das Ion unterscheiden sich um ein Elektron. Ebenso wie bei irgendeinem gewöhnlichen elektroneutralen Gleichgewicht ${}_{\text{I}}A + {}_{\text{I}}B \rightleftarrows {}_{\text{II}}C + {}_{\text{II}}D$ in der Gleichgewichtsbedingung ${}_{\text{I}}\mu_A + {}_{\text{I}}\mu_B = {}_{\text{II}}\mu_C + {}_{\text{II}}\mu_D$ nicht der μ-Wert eines elektroneutralen Teilchens (z. B. ${}_{\text{I}}\mu_A$) vernachlässigt werden kann[1]), kann auch der μ-Wert des Elektrons nicht willkürlich fortgelassen werden. Allein durch eine solche fehlerhafte Vernachlässigung könnte der Ausdruck ${}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}$ unter Umständen in den einer Atomübergangsenergie ${}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_B$ oder Ionenübergangsenergie ${}_g\mu_{B^+} - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}$ übergehen.

8. Die in den Arbeiten von Herrn FREDENHAGEN tabellarisch angegebenen Zahlenwerte für P besagen nur, dass die EMK gewisser Ketten gleich Null ist. Sie sind bei willkürlicher Festlegung des auf die Wasserstoffelektrode bezogenen P-Wertes als Bezugsgrösse erhalten nach $RT \ln P_B = ({}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}) - ({}_g\mu_H - {}_{\text{II}}\mu_{H^+})$. Diese Zahlenwerte für P unterscheiden sich also von den P-Werten nach der Definition in 7 um das additive Glied $-({}_g\mu_H - {}_{\text{II}}\mu_{H^+})$. Auf die auch in 8 enthaltene Differenz ${}_g\mu_B - {}_{\text{I}}\mu_{B^+}$ erstreckt sich dieselbe Kritik wie in 7 angegeben.

---

1) Siehe SCHOTTKY, Thermodynamik, S. 213; ULICH, Thermodynamik, S. 241 bis 242.

9. Die von Herrn FREDENHAGEN im Manuskript seiner Schlussbemerkungen (S. 112) angegebene neue Definition für P: μ (Gasatom) $-\, \mu$ (Lösungsion) $= RT \ln P =$ gemessene EMK $-$ EMK Metall | Metall $= \varepsilon \cdot F$, in der er das von uns bisher in seinen Überlegungen vermisste Galvanipotential Metall | Metall mitzuberücksichtigen beabsichtigt, enthält unseres Erachtens — abgesehen von dem wohl nur versehentlich fehlenden Faktor F — noch mehrfache Unklarheiten hinsichtlich Vorzeichens, Indices und physikalischer Bedeutung einzelner Glieder (z. B. μ oder μ, EMK $= 0$ oder $\neq 0$), so dass wir auf eine Diskussion nicht einzugehen vermögen. So viel scheint sicher zu sein, dass diese neue Definition weder mit der ursprünglichen (nach 7), noch mit den von Herrn FREDENHAGEN angegebenen Zahlenwerten (nach 8) übereinstimmt.

10. Wir stimmen mit Herrn FREDENHAGEN überein, dass die von ihm angegebenen Zahlenwerte für P (8) ihrer Herkunft nach und hinsichtlich ihrer Kompliziertheit den bei der Ermittlung der sogenannten realen Lösungstensionen auftretenden Nullkonzentrationen Z bis auf eine additive Grösse entsprechen, welche gegeben[1]) sind durch

$$RT \ln Z = ({}_{\rm I}\mu_M - {}_{\rm II}\mu_{M^+}) - ({}_{\rm VI}\mu_{Hg} - {}_{\rm V}\mu_{Hg^+}) - 0{\cdot}56 \cdot F.$$

Demgemäss haften diesen P-Werten nicht mehr ... aber auch nicht weniger Unsicherheiten, als den realen Lösungstensionen an, d. h. sie stellen nicht nur kein absolutes, sondern auch nicht einmal ein relatives Mass[1]) für die normalen chemischen Ionenübergangsenergien (Lösungskräfte) im Sinne von 6 dar.

11. Aus dem Wert EMK $= 0$ einer Kette kann man nicht schliessen, die beiden „elektrolytischen Elektroden" wären entgegengesetzt gleich oder gar beide gleich Null[2]). Es fehlt — abgesehen von dem Flüssigkeitspotential — auf jeden Fall das Galvanipotential Metall | Metall, ohne dessen vollwertige Mitberücksichtigung eine die Einzelphasen und Phasengrenzpotentiale beachtende thermodynamische Theorie der galvanischen Kette nicht möglich ist. Im Gegensatz zu dieser elektrischen Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen dem Inneren der beiden Metalle steht die zwischen den beiden freien Oberflächen zu findende, experimentell bestimmbare Differenz, das Voltapotential $\Delta\psi$, das sich nach ${}^{\rm I}\Delta^{\rm II}\psi = {}^{\rm I}\Delta^{\rm II}\varphi - ({}_{\rm I}\chi - {}_{\rm II}\chi)$ von ${}^{\rm I}\Delta^{\rm II}\varphi$ um die

---

[1]) H. HAMMERSCHMID und E. LANGE, Physikal. Z. **32**, 958. 1931. [2]) Siehe K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 85, Zeile 12—6 von unten. 1932.

Differenz der elektrischen Oberflächenpotentiale χ unterscheidet[1]) und früher (und zum Teil auch heute noch) als Kontaktpotential bezeichnet wurde. Da in diesem Zusammenhang lediglich die Frage nach der Beteiligung des Galvanipotentials $\Delta\varphi$ an der EMK zur Diskussion steht, ist es uns nicht verständlich, warum Herr Fredenhagen stets die Bezeichnung Kontaktpotential gebraucht; wir nehmen an, dass er nicht das Voltapotential meint.

12. Dieses Galvanipotential Metall | Metall wird allerdings auch von anderen Autoren oft — nicht allgemein[2]), wie Herr Fredenhagen sagt — vernachlässigt. Die Gründe, die man hierfür anzuführen versucht hat, sind zum Teil an anderer Stelle[3]) zusammengestellt und unseres Erachtens als unhaltbar widerlegt. Auf die Bemerkung des Herrn Fredenhagen in dem uns freundlichst zur Einsicht überlassenen Manuskript seiner vorstehenden Bemerkungen, dass das Galvanipotential nicht berechenbar[4]) sei, möchten wir erwidernd darauf hinweisen, dass nicht nur in der klassischen Theorie der Metalle (Drude, Lorentz), sondern auch in den neueren theoretischen Behandlungen dieses Gebiets von A. Sommerfeld[5]) eine Berechnung des Galvanipotentials (nicht des Voltapotentials!) versucht worden ist. Hierbei wird allerdings unter Vernachlässigung aller wahrscheinlich spezifischen Anziehungskräfte (potentieller Anteil der Gitterenergie) zwischen den Elektronen und Metallionen $\mu_{\ominus}$ gleich dem Inhalt an kinetischer Energie gesetzt, die nach der Fermi-Statistik berechnet wird. Hiernach erhält man, falls n_1 und n_2 die Zahl der freien Valenzelektronen im Kubikzentimeter von Metall 1 bzw. 2 darstellen:

$$\Delta\varphi = \frac{h^2}{2\,m^2}\left[\left(\frac{3\,n_1}{4\,\pi}\right)^{2/3} - \left(\frac{3\,n_2}{4\,\pi}\right)^{2/3}\right].$$

Die in der Grössenordnung von einigen Volt liegenden berechneten Zahlenwerte zeigen eine Abstufung von $\Delta\varphi$, etwa wie $-$***Rb, K, Na, Pb***, *Ag*, ***Au, Pt, Pd*** und $C+$, in der die Metalle in erster Näherung um so negativer sind, je grösser ihr Atomvolumen ist (Alkalien). Absolute oder auch nur relative Daten zur Prüfung dieser theoretischen Zahlen

---

[1]) Siehe auch Schottky und Rothe im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, 2, S. 145 ff. [2]) In den letzten Jahren z. B.: A. Corbino, Phil. Mag. **4**, 436. 1927. A. Sommerfeld, Naturw. **16**, 348. 1928. O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 695. 1929. Die unterschiedliche Bedeutung des Volta- und Galvanipotentials wird allerdings hier nicht so wie in der unter Anm. 1 angeführten Arbeit beachtet. [3]) H. Hammerschmid und E. Lange, Physikal. Z. **32**, 958. 1931. [4]) Wortlaut S. 88, Zeile 4—6, inzwischen geändert. [5]) A. Sommerfeld, Z. Physik **47**, 1. 1928. Naturw. **15**, 829. 1927.

sind nicht vorhanden[1]). Die entgegengesetzte Abstufung der gewöhnlichen, auf die H-Elektrode bezogenen sogenannten „Normalpotentiale", auf die sich Herr Fredenhagen bei seiner Ablehnung der Galvanipotentiale Metall | Metall beruft[2]), kann hierfür gar nicht verwendet werden, da sie viel kompliziertere Grössen (EMK-Werte) darstellen.

13. Eine genauere Betrachtung des elektrochemischen Mehrphasensystems, das in Fig. 1 schematisch dargestellt ist und von Herrn Fredenhagen in der vorausgehenden Arbeit[3]) und in seinen Schluss-

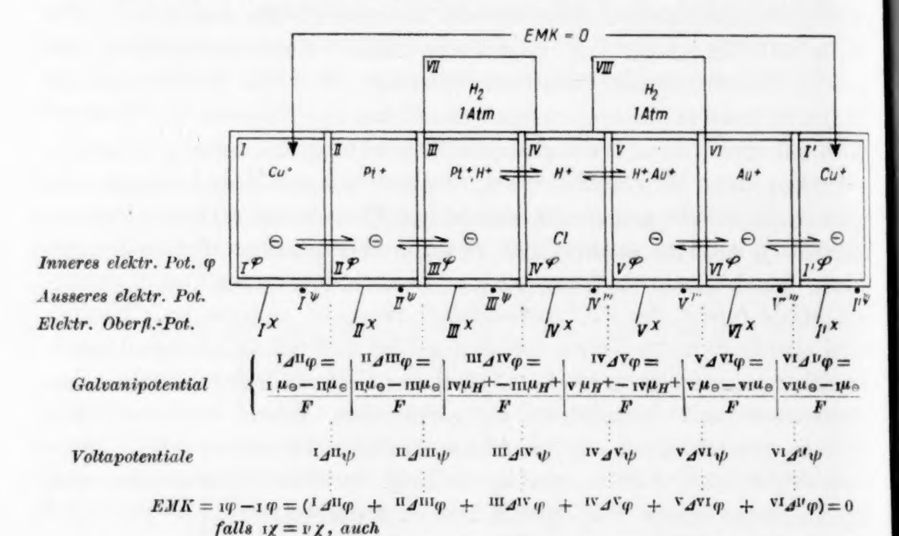


Fig. 1. Galvanische Kette aus zwei H-Elektroden mit verschiedenen Metallen (*Pt* bzw. *Au*).

Die mit H_2 gesättigt gedachte Oberflächenschicht der Metalle ist als besondere Phase gezeichnet worden. An den hier interessierenden Schlussfolgerungen aus der Kette ändert sich auch nichts, wenn man eine H-Elektrode, vor allem bei undefiniert kleinen adsorbierten H-Mengen, als Redoxysystem, z. B. $Au \mid H$ aq, H^+ aq (analog $Pt \mid Fe^{++}$ aq, Fe^{+++} aq) mit dem „Elektron als potentialbestimmendem Ion" auffasst. Siehe hierzu M. Andauer und E. Lange, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 255. 1931. Anm. 1.

---

[1]) Einen Versuch zur grössenordnungsmässigen Abschätzung der erwähnten Anziehungskräfte zwischen Elektronen und Ionen siehe bei Schottky und Rothe, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, 2, S. 53. Eine wellenmechanische, aber nicht zahlenmässig auswertbare Betrachtung siehe bei F. Bloch, Z. Physik 52, 555. 1928. [2]) Schlussbemerkung, S. 110, Zeile 6—4 v. u. [3]) S. 88, Zeile 23—29.

bemerkungen[1]) als Beweis für seine Ansicht angeführt wird, sagt in Wirklichkeit nichts gegen einen endlichen Wert eines Galvanipotentials $\Delta\varphi$ Metall | Metall aus. Hier ist die EMK $= 0$, obgleich die einzelnen von Herrn FREDENHAGEN als gleich angesehenen Galvanipotentiale ${}^{III}\Delta^{IV}\varphi$ und ${}^{V}\Delta^{IV}\varphi$ durchaus verschiedene Grösse haben können, da erst alle $\Delta\varphi$ zusammen EMK $= 0$ ergeben. Wenn Herr FREDENHAGEN sagt: „Ich verstehe nicht, wie Herr LANGE zu einer anderen Schlussfolgerung kommen kann," so kann dies wohl nur so erklärt werden, dass er die bekannte Grundbeziehung (in 5) nicht als Ausgang benutzt; natürlich müssen dann auch alle daraus abgeleiteten, auf die Gesamtkette bezogenen Aussagen zu Meinungsverschiedenheiten führen.

14. Auch aus der Tatsache, dass der sichtbare chemische Umsatz einer galvanischen Kette sich an den beiden Phasengrenzen Metall | Elektrolytlösung abspielt, kann nicht, wie es Herr FREDENHAGEN meint[2]), geschlossen werden, dass die nach EMK $= \Sigma\Delta\varphi$ in der EMK enthaltenen Galvanipotentiale ebenfalls nur an den Phasengrenzen Metall | Lösung lokalisiert sind. Es ist dabei übersehen, dass, anders als es der Bruttovorgang erkennen lässt, in Wirklichkeit, im Gegensatz zum Ionenübergang in die Lösungsphase, das Elektron im äusseren, rein metallischen Teil des Stromkreises fliesst und dabei beim Übertritt aus Metall I nach Metall II eine Änderung seines chemischen Potentials $\mu_{\ominus}$ erleidet.

15. Die von Herrn FREDENHAGEN als weiteres vermeintliches Argument[3]) unter 3 ins Treffen geführte Tatsache folgt als Selbstverständlichkeit aus unseren Darlegungen[4]), und besagt in Wirklichkeit nichts zugunsten seiner Ansicht.

16. Wenn somit alle besonderen Gründe dafür, dass in der Beziehung EMK $= \Sigma\Delta\varphi$ das Galvanipotential $\Delta\varphi$ Metall | Metall vernachlässigt werden könne, als unberechtigt zu bezeichnen sind, so bleibt nur noch übrig, dass die allgemeine Behauptung des Herrn FREDENHAGEN, es müsse überhaupt erst der Beweis für eine Existenz dieses Galvanipotentials erbracht werden[5]), ebenfalls allgemein zurückzuweisen ist. Das elektrochemische Zweiphasensystem Metall | Metall mit dem Elektron als potentialbestimmendem Ion unterscheidet sich formal durch nichts z. B. von dem System Ag-Metall | $AgNO_3$-Lösung mit dem Ag-Ion als potentialbestimmendem Ion. Soweit wir unter-

---

[1]) S. 111, insbesondere Zeile 31, „mit zwingender Notwendigkeit" gefolgert. [2]) S. 88, Zeile 11—15, [3]) K. FREDENHAGEN, Schlussbemerkung, S. 111. [4]) H. HAMMERSCHMID u. E. LANGE, Physikal. Z. 32, 963. 1931. [5]) S. 112, Zeile 1—3.

richtet sind, hat man auch in der Literatur stets den — nicht geglückten — Beweis einer Vernachlässigung dieses Galvanipotentials zu erbringen versucht, aber niemals den Nachweis seiner Existenz gefordert.

17. Aussagen über elektrische Potentialdifferenzen zwischen dem Inneren der Gasphase und der Flüssigkeitsphase sind formal unter Benutzung der früher erläuterten verschiedenen Grössen, insbesondere unter Beachtung der Oberflächenpotentiale χ und der Überschusspotentiale ψ durchführbar. Aus der EMK einer Kette und aus den P-Werten, wie es Herr FREDENHAGEN auch in seiner Schlussbemerkung S. 112 oben unter Ic behauptet, kann man keine Schlüsse in dieser Richtung ziehen. Das Glied $\varepsilon \cdot F$ in seinen Formeln μ (Gasatom) $-$ μ (Lösungsion) $= RT \ln P = \varepsilon \cdot F$ und μ (Gasatom) $-$ μ (Lösungsion) $= RT \ln P$ $=$ gemessene EMK $-$ EMK Metall | Metall $= \varepsilon \cdot F$ besagt nicht mehr, als dass man irgendeinen Energiebetrag jederzeit auch in Volt ausdrücken kann, ganz unabhängig davon, ob es sich vielleicht nur um den Gesamtenergiebetrag einer rein elektroneutralen Reaktion (Verdampfungswärme des Wassers) oder um einen physikalisch überhaupt nicht sinnvollen Vorgang (Gasatom $\rightarrow$ Lösungsion) handelt.

18. Die Deutung des Zahlenwertes für P würde zwangsläufig mit der Ansicht darüber zusammenhängen, ob ein Galvanipotential Metall | Metall besteht oder nicht, und nicht unabhängig davon sein, wie Herr FREDENHAGEN[1]) behauptet. Unsere Ablehnung seiner Ansichten über die eine Frage erstreckt sich demnach auch zugleich auf die andere.

19. Die Produkte der P-Werte in elektroneutralen Kombinationen $P_B \cdot P_S$ stellen eine Beziehung $\varkappa = K \cdot \frac{P_B \cdot P_S}{L_{BS}}$ her zwischen der Dissoziationskonstanten K in der Gasphase und der elektrolytischen Dissoziationskonstante $\varkappa$ für die Flüssigkeitsphase. Dieser Ansicht ist schon in unserer ersten Arbeit zugestimmt worden[2]) (S. 97 und 98), so dass ein Vorwurf[3]), wir hätten den Gedankengang von Herrn FREDENHAGEN — offenbar an einer entscheidenden Stelle — abgebrochen, zu Unrecht erhoben worden ist. In Frage gestellt wurde und wird auch heute noch, damit etwas Neues über die Lösungskräfte eines Ions aussagen zu können, ferner der praktische Wert dieser Beziehung

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 88. 1932. [2]) H. HAMMERSCHMID und E. LANGE, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 97. 1931. [3]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 81 (Zusammenfassung) und 83, Zeile 1 von unten. 1932.

wegen des Fehlens von Verteilungszahlen L für die undissoziierten Stoffe[1]).

20. Auf eine Diskussion der dissoziierenden Kräfte in einer Elektrolytlösung möchten wir nicht eingehen; dies hat mit den hier diskutierten Fragen, z. B. auch mit der Gültigkeit der BORNschen Formel der Solvatationsenergie mindestens nichts Unmittelbares zu tun. Dies wurde bereits früher[2]) berührt und wird in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit von K. FAJANS näher behandelt werden.

Der Kürze wegen haben wir uns im Vorstehenden hauptsächlich auf wenige ablehnende Bemerkungen beschränkt, wie sie durch die neuen Ausführungen des Herrn FREDENHAGEN notwendig geworden sind. Wir fügen gern hinzu, dass wir gegen manche Seiten der Arbeiten des Herrn FREDENHAGEN, insbesondere gegen die experimentellen Befunde, nichts einzuwenden haben, wenn wir sie auch nicht, wie Herr FREDENHAGEN meint, als Grundlage einiger Ansichten über die Natur der gelösten Elektrolyte verwendet haben.

---

[1]) In These 19 ist P im Sinne von 7 oder 8, nicht von 9 gemeint.

[2]) H. HAMMERSCHMID und E. LANGE, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 87, Zeile 4 bis 14. 1931.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., physikal.-chem. Abt.
Dezember 1931.

Schlussbemerkungen.

Von

Karl Fredenhagen.

(Eingegangen am 15. 12. 31.)

Vorbemerkung.

Die nachfolgenden Ausführungen haben Herrn LANGE im Manuskript vorgelegen und er hat daraufhin den ursprünglichen Text seiner „Schlussbemerkungen" wesentlich abgeändert und erweitert. Da ich in diesen Änderungen sachlich nichts neues finden kann, so verzichte ich darauf, meinerseits wiederum Änderungen vorzunehmen. Sollte aber der Leser bemerken, dass einige meiner Hinweise auf Ausführungen Herrn LANGES nicht mehr zutreffen — weil die von ihm vorgenommenen Änderungen als solche nicht erkennbar sind — so bitte ich zu berücksichtigen, dass mein Schlusswort vor der definitiven Fassung der LANGEschen „Schlussbemerkungen" abgefasst ist.

Herr LANGE hat seine Rückerwiderung vorstehend in 15 Thesen zusammengefasst. Als Abschluss der Diskussion will ich versuchen, möglichst klar herauszuarbeiten, welche Stellung Herr LANGE und ich zu den zur Diskussion stehenden drei Fragen einnehmen.

I. Müssen die Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall bei den Messungen elektromotorischer Kräfte berücksichtigt werden?

Diese Frage wird zweckmässig in folgende drei Unterfragen zerlegt:

a) Lässt sich die Kontaktpotentialdifferenz Metall | Metall theoretisch berechnen und experimentell bestimmen?

In These 12 meint Herr LANGE, dass ich die Arbeit von Herrn SOMMERFELD über die Kontaktpotentiale Metall | Metall übersehen hätte. Das ist nicht der Fall, aber A. SOMMERFELD hebt in dieser Arbeit selbst hervor, dass seine Berechnungen zwar der Grössenordnung, aber nicht dem Vorzeichen nach stimmen, und dass eine Reihe von Elementen, wie *Al*, *Zn*, *Fe* und *Cu*, stark herausfallen.

Was die Frage nach der experimentellen Bestimmbarkeit der Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall anbetrifft, so gibt Herr LANGE selbst zu, dass derartige Messungen bis heute nicht vorliegen[1]).

[1]) Siehe hierzu auch A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 1001.

b) Tritt eine etwaige Potentialdifferenz Metall | Metall bei der Messung elektromotorischer Kräfte nachweisbar in die Erscheinung? (These 9, 11 und 13). Wenn man aber auch das Bestehen von Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall nicht in Zweifel zieht, so bleibt doch die Frage offen, ob sie hinreichend Energie zu liefern vermögen, um praktische EMK-Messungen zu beeinflussen. Aus dem schon vielfach erörterten Tatsachenmaterial[1]) habe ich hervorgehoben:

1. Die Berechnung der EMK galvanischer Elemente aus den in dem Elektrolyten stattfindenden chemischen Vorgängen führt zu den gleichen Ergebnissen wie die direkte Messung.

2. Wasserstoffelektroden an verschiedenen unangreifbaren Elektroden geben dasselbe Potential.

3. Die aus EMK-Messungen berechnete Spannungsreihe der Elemente fällt zusammen mit der Reihenfolge, in der die Elemente einander aus ihren Lösungen verdrängen.

Mir scheinen diese Erfahrungstatsachen eindeutig dahin zu sprechen, dass die Kontaktpotentialdifferenzen Metall | Metall bei den EMK-Messungen galvanischer Elemente nicht nachweisbar in die Erscheinung treten. Herr Lange meint demgegenüber, dass er diese Argumente in seinen Arbeiten widerlegt habe (These 11). Ich kann seine Ausführungen nicht als überzeugend anerkennen und möchte meine Ablehnung begründen, indem ich auf These 13 eingehe, in der Herr Lange ein galvanisches Element behandelt, welches aus einer Wasserstoffelektrode an Platin und einer ebensolchen an Gold in dem gleichen Elektroloyten besteht. Der Spannung und Strom liefernde Vorgang besteht an beiden Elektroden in dem Übergang von Wasserstoff unter Atmosphärendruck in Wasserstoffionen der gleichen Konzentration. Beide Elektroden besitzen also nach thermodynamischen Grundsätzen das gleiche Potential. Wenn sich nunmehr bei der Messung herausstellt, dass die EMK einer solchen Kette gleich Null ist, so folgt hieraus mit zwingender Notwendigkeit, dass eine etwaige Kontaktpotentialdifferenz Platin | Gold bei der EMK-Messung nicht nachweisbar in die Erscheinung tritt, oder dass diese Potentialdifferenz selbst gleich Null ist. Ich verstehe nicht, wie Herr Lange zu einem anderen Schluss kommen kann, und glaube, dass man die etwaigen Folgen einer Mitwirkung der Potentialdifferenzen Metall | Metall bei EMK-Messungen erst dann weiter diskutieren sollte,

[1]) Siehe z. B.: Karl Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 797.

wenn auf dem einen oder dem anderen Wege der Nachweis erbracht wäre, dass diese Potentialdifferenzen bei EMK-Messungen galvanischer Elemente tatsächlich eine Rolle spielen.

c) Trotzdem sei untersucht, was für eine Bedeutung das Vorhandensein einer derartigen Kontaktpotentialdifferenz für die Bestimmung der Lösungstensionen und der P-Werte haben würde. Ich habe schon ausgeführt, dass eine solche Bedeutung nur dann vorliegt, wenn man die P-Werte aus EMK berechnen will, indem man alsdann von der gemessenen EMK der Kette die EMK Metall | Metall unter Berücksichtigung ihres Vorzeichens abziehen müsste, gemäss der Gleichung: μ (Gasatom) $-$ μ (Lösungsion) $= RT \ln P =$ gemessene EMK $\cdot F -$ EMK Metall | Metall $\cdot F = \varepsilon F$.

Hierin bedeutet ε die Spannung, welche dem Übergang des Gasatoms in das zugehörige Lösungsion entspricht, und zwar aus dem Innern der Gasphase in das Innere der Flüssigkeitsphase, denn nur für das Innere dieser Phasen sind die chemischen Potentiale durch die gegebenen Ansätze definiert. Oberflächenpotentiale spielen hierbei ebensowenig eine Rolle wie Adsorptionserscheinungen an den Phasengrenzen die Werte der Verteilungszahlen neutraler Stoffe beeinflussen (These 4, 5 und 14).

II. Welche thermodynamischen Beziehungen bestehen zwischen Gasatomen, Gasionen und Lösungsionen?

Herr Lange hat gegen die von mir gegebenen Ableitungen den Einwand erhoben, dass in ihnen der μ-Wert des Elektrons unberücksichtigt geblieben sei. Ich habe hierauf den eingehenden und wie mir scheint völlig eindeutigen Nachweis geführt, dass der μ-Wert des Elektrons in meinen Ansätzen ebenso vollständig berücksichtigt wird, wie man den μ-Wert eines elektroneutralen Teilchens bei irgendeinem gewöhnlichen elektroneutralen Reaktionsschema berücksichtigt. Herr Lange geht auf diese Widerlegung seines Einwandes nicht ein, sondern wiederholt nur, und zwar ohne irgendeinen neuen Gesichtspunkt anzuführen, seine schon vorher mitgeteilten Ansichten (These 1 und 6). Da er ausserdem auch nicht einmal andeutet, wie er sich eine andere Berücksichtigung des μ-Wertes des Elektrons denkt, sehe ich keinen neuen Weg, wie ich Herrn Lange von der Unhaltbarkeit seines Einwandes zu überzeugen vermöchte.

Mit Rücksicht auf These 1 könnte ich vielleicht noch hinzufügen, dass es sich bei dem behandelten Problem um elektroneutrale Kombinationen handelt, da Gas- und Flüssigkeitsphase stets für sich

elektroneutral bleiben und keine elektrostatischen Zusatzglieder auftreten. Im übrigen wäre es ohne weiteres möglich, die Ansätze nach dieser Richtung zu erweitern, doch vermeidet man allgemein die Einführung derartiger Komplikationen, da durch sie keine neuen Erkenntnisse gefördert werden.

Wenn Herr Lange in These 1 Einspruch dagegen erhebt, dass ich die von ihm gegebenen Ableitungen der P-Werte als völlig identisch mit dem von mir eingeschlagenen Gedankengang bezeichnet habe, so bitte ich den Leser, die S. 90—93 der Arbeit der Herren Lange und Hammerschmid[1]) mit den S. 83—86 meiner vorstehenden Arbeit oder mit den Darlegungen meiner früheren Arbeiten zu vergleichen.

In These 10 wie schon in seiner früheren Arbeit stimmt Herr Lange der von mir gegebenen Definitionsgleichung der dissoziierenden Kräfte zu.

$$k' = k \cdot \frac{P_B \cdot P_S}{L(BS)}.$$

Diese Gleichung besagt zugleich, dass Ionisierungs- und Lösungskräfte nicht voneinander unabhängig, sondern durcheinander bedingt sind.

III. Ist die elektrolytische Dissoziation durch rein elektrostatische Kräfte erklärbar, oder muss man auf spezifische chemische Kräfte zurückgreifen?

Die Thesen 2 und 3 stehen in Übereinstimmung mit den von mir schon lange vertretenen Ansichten. Was These 3 anbetrifft, so habe ich in meinen Arbeiten stets auf die Voraussetzungen und Vorbehalte hingewiesen, welche M. Born bei der Ableitung seiner Näherungsformel hervorhebt[2]). Es handelt sich aber nicht um die Frage, ob die bisher aufgestellten Formeln nur einen Näherungscharakter tragen, sondern um die Frage, ob man die elektrolytischen Lösungskräfte grundsätzlich auf rein elektrostatischer Grundlage deuten kann, wie es seiner Zeit K. Fajans annahm[3]), oder ob dies nicht der Fall ist, wie es der von mir vertretenen Ansicht entspricht. Soweit ich sehe, hat der von mir eingenommene Standpunkt inzwischen allgemeine Anerkennung gefunden, und auch die Herren Hammerschmid und Lange heben hervor, dass ich mit Recht gegen die rein elektrostatische Auffassung der Lösungskräfte erhoben habe[4]).

---

[1]) E. Lange und H. Hammerschmid, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 90—93. 1931. [2]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 324. 1931. [3]) K. Fajans, Naturw. **9**. 733. 1921. [4]) H. Hammerschmid und E. Lange, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 85. 1931.

Darüber hinaus erhebt sich die Frage, welcher Art die spezifischen Kräfte sind, auf die man zur Erklärung der elektrolytischen Lösungskräfte, d. h. zu einer Berechnung der P-Werte zurückgreifen muss. Auf diesen wichtigsten Teil meiner Arbeiten geht Herr Lange jedoch auch in seiner Rückerwiderung nicht ein, sondern verweist auf eine in Vorbereitung befindliche Arbeit von K. Fajans.

Zusammenfassung.

Da die Auseinandersetzung über Frage 3 zunächst vertagt ist, bestehen zwischen den Ansichten von Herrn Lange und mir, soweit ich sehe, wesentliche Gegensätze nur in den beiden folgenden Punkten:

1. Herr Lange misst der Kontaktpotentialdifferenz Metall | Metall bei den EMK-Messungen galvanischer Elemente eine entscheidende Bedeutung bei. Ich bin demgegenüber der Ansicht, dass es sich hierbei nur um eine schon mehrfach erörterte rein theoretische Spekulation handelt. Es fehlt nicht nur jeder Nachweis, dass diese Kontaktpotentialdifferenzen bei der Messung von EMK nachweisbar in die Erscheinung treten, sondern hiergegen sprechen eine Reihe von wichtigen Erfahrungstatsachen, die ich ebenso, wie man es bisher allgemein getan hat, für entscheidend halte. Im übrigen wird die von mir gegebene Definition der elektrolytischen Verteilungszahlen durch das Vorhandensein derartiger Potentialdifferenzen in keiner Weise berührt, und nur wenn man die Verteilungszahlen aus EMK berechnen will, müsste man von den gemessenen EMK-Werten die Kontaktpotentiale Metall | Metall in Abzug bringen.

2. Herr Lange hält seinen Einwand aufrecht, dass ich in den von mir gegebenen Ansätzen den μ-Wert des Elektrons nicht berücksichtigt habe.

Demgegenüber kann ich nur feststellen, dass ich in meiner Entgegnung ausführlich dargelegt habe, dass der μ-Wert des Elektrons in meinen Ansätzen ebenso vollständig berücksichtigt ist, wie man bei elektroneutralen Reaktionen den μ-Wert eines elektroneutralen Teilchens berücksichtigt. Auf diese Widerlegung seines Einwandes ist Herr Lange in seiner Rückerwiderung mit keinem Wort eingegangen, sondern wiederholt nur seine alten Behauptungen ohne Hinzufügung irgendeines neuen Grundes.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

14. Dezember 1931.

Über Adsorptionswärmen von SO_2 und C_3H_8 am $NaCl$ und von C_3H_8 und C_2H_6 am zersetzten $KMnO_4$.

Von

F. Durau und V. Schratz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 31.)

Mit einer Versuchsapparatur, die von der Atmosphäre ganz abgeschlossen ist und zwecks guter Temperaturkonstanz sich vollständig in einem dafür konstruierten Thermostaten befindet, so dass man die Adsorptionsisothermen exakt aufnehmen kann, werden bei Temperaturen zwischen 0° und 40° Adsorptionsisothermen von SO_2 und C_3H_8 am $NaCl$, das unter Stickstoff gepulvert wurde, und von C_3H_8 und C_2H_6 am zersetzten $KMnO_4$, das mit keinem anderen Gas als dem bei der Zersetzung freiwerdenden Sauerstoff in Berührung gekommen war, aufgenommen, daraus die Adsorptionswärmen berechnet und Ausführungen über die Beschaffenheit und energetische Struktur der Oberflächen der beiden Adsorbentien gemacht.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption und die Bestimmung von Adsorptionswärmen, auf Grund deren Veränderlichkeit in Abhängigkeit von der bedeckten Oberfläche man Schlüsse über die energetische Ungleichwertigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche — Stellen besonders hohen Adsorptionspotentials sind die aktiven Zentren der Katalyse — gezogen hat, sind wegen der grossen Oberfläche und deshalb starken Gasbindung meist an porösen Stoffen, wie Kohle, Kieselsäuregel usw. festgestellt worden. Bei Kohle als Adsorbens wird die Untersuchung der Adsorption durch die Art ihrer Herstellung, bei der Wasserstoff, Sauerstoff und andere Gase nicht vollständig[1]) entfernt werden, durch ihren porösen Charakter und durch den Einfluss von Beimengungen, den Magnus, Sauter und Kratz[2]) und Magnus und Kratz[3]) gefunden haben, bei Kieselsäuregel als Adsorbens durch das schwer entfernbare Wasser, deren Einfluss auf die Adsorption von NH_3 von Magnus und Kieffer[4]) festgestellt wurde, kompliziert. Einwände gegen die Benutzung reduzierter Metallpulver sind an anderer Stelle[5]) gemacht worden. Um

[1]) N. R. Chaney, Trans. Am. electrochem. Soc. **36**, 91. 1919. Vgl. Dushman, Hochvakuumtechnik, S. 171 ff., Berlin 1926. [2]) Magnus, Sauter und Kratz, Z. anorg. Ch. **174**, 142. 1928. [3]) Magnus und Kratz, Z. anorg. Ch. **184**, 241. 1929. [4]) Magnus und Kieffer, Z. anorg. Ch. **179**, 215. 1929. [5]) F. Durau und C. H. Teckentrup, Ann. Physik (5) **13**. 1932 (im Druck befindlich).

diese Einwände zu vermeiden und die Adsorptionswärmen an einem Adsorbens, das chemisch und physikalisch definiert ist und eine bestimmte Oberflächenbeschaffenheit besitzt, zu berechnen, wurde *NaCl* wiederholt umkristallisiert, im Hochvakuum geschmolzen und unter Stickstoff[1]) gepulvert, um es nicht dem Einfluss von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserdampf und Staub auszusetzen. An diesem so hergestellten *NaCl*-Pulver wurden mit Hilfe einer Versuchsapparatur, die sich vollständig in einem Wasserbade befand, bei Temperaturen zwischen 0° und 40° die Adsorptionsisothermen von SO_2 und C_3H_8 gemessen, aus ihrem Verlauf auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung[2]) die Adsorptionswärmen, um sie mit den Verdampfungswärmen dieser Adsorptive zu vergleichen, berechnet und festzustellen versucht, ob die Vorstellungen über die energetische Struktur der Oberfläche[3]), wie sie aus Untersuchungen vor allem an porösen Stoffen gefolgert worden ist, auf die Oberfläche von Kochsalzpulver anwendbar sind. Eine direkte Messung der Adsorptionswärmen ist an einem *NaCl*-Pulver, wie es in dieser Untersuchung — sie ist der wesentliche Auszug aus der Dissertation des einen von uns (Schratz), die der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster vorgelegt wurde — verwandt wurde, wegen der geringen Adsorption[1]) und der grossen Wärmekapazität von Adsorptionspulver, Adsorptionsgefäss und Calorimeter schwer durchzuführen. Zur weiteren Klärung der Frage nach der energetischen Ungleichwertigkeit der verschiedenen Stellen der Oberfläche wurden am auf verschiedene Temperaturen im Hochvakuum erhitzten *NaCl* Adsorptionsisothermen, aus denen gleichfalls die Adsorptionswärmen berechnet wurden, aufgenommen. Neben den eben erwähnten Zielen kam beim zersetzten $KMnO_4$[4]), das mit keinem anderen Gase als dem freiwerdenden Sauerstoff in Berührung gekommen war und infolge seiner Herstellungsart ein der Kohle ähnliches Adsorbens ist, die Aufgabe hinzu, die bei den Kohlenwasserstoffen gefundene Chemosorption[4]) weiter zu untersuchen und ihren Einfluss auf die Adsorptionswärmen festzustellen.

Versuchsapparatur und Gang eines Versuchs.

Wegen der im Verhältnis zu porösen Stoffen schwachen Adsorption von Gasen durch *NaCl*[1]) musste für die Berechnung der Adsorptionswärmen der Verlauf der Adsorptionsisothermen exakt festgelegt werden. Dies war mit der Versuchsapparatur

[1]) F. Durau, Ann. Physik **87**, 307. 1928. [2]) A. Eucken, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. Teil, S. 658. [3]) Taylor und Kistiakowsky, Z. physikal. Ch. **125**, 341. 1927. [4]) F. Durau, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 210. 1931.

der Fig. 1 möglich. Sie besteht aus dem Adsorptionsgefäss A und der Messvorrichtung B. Letztere, die über den Hahn H_1 und den Schliff S_1 mit dem Adsorptionsgefäss A, über die Hähne H_2 und H_6 mit dem Gasometer, aus dem mit Hilfe der Pumpe G das Gas in die Apparatur gebracht wurde, über den Hahn H_5 mit der Diffusionspumpe und über den Hahn H_4 mit dem MacLeod verbunden ist, besteht aus dem Quecksilbermanometer R_4—R_5 zur Ablesung des Druckes an der senkrecht

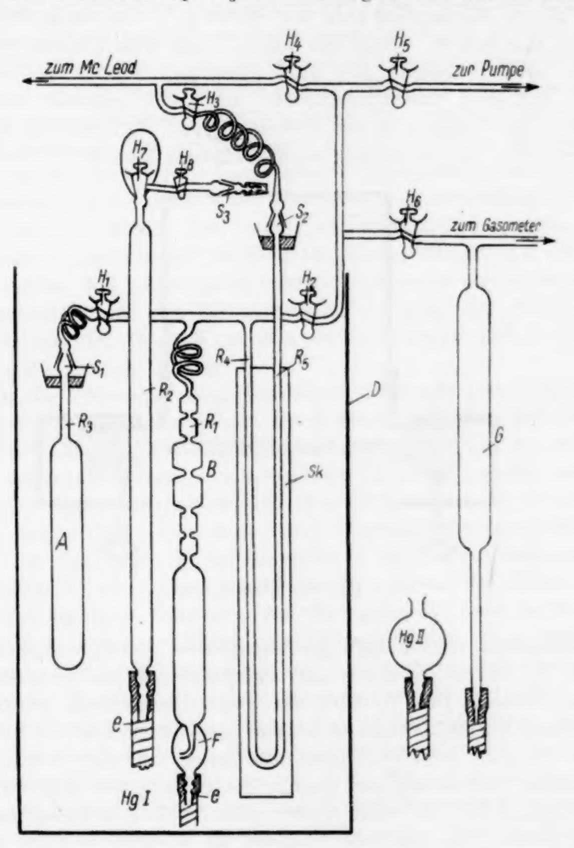


Fig. 1. Versuchsapparatur.

eingestellten Skala Sk und dem Zusatzrohr R_1. In der von Herrn SCHARWÄCHTER konstruierten, augenblicklich benutzten Apparatur sind Manometerrohr R_4 und Zusatzrohr R_1, wie es aus der Fig. 1 ersichtlich ist — letzteres unter Zwischenschmelzen einer Kapillarspiralfeder —, direkt angeschmolzen, um den Einfluss der Fettdämpfe zu verkleinern, während sie bei der in dieser Untersuchung verwandten Apparatur durch Schliffe angesetzt waren. Die Teilvolumina des Zusatzrohres R_1 sind zwecks besserer Einstellung durch Kapillaren mit eingeätzten Marken verbunden. Mit Hilfe der unteren Hälfte des Zusatzrohres R_1 können die Rückversuche

schnell zu geringen Drucken zurückgeführt werden. Zusatzrohr R_1 und Manometerrohr R_4 waren vor dem Zusammenschmelzen bei 20° auskalibriert. Das Volumen über den obersten Marken der beiden Rohre wurde mit Hilfe des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes bestimmt. Das Zusatzrohr R_1 war über den Druckschlauch C mit dem Rohr R_2 verbunden, das über den Hahn H_7, den zur weiteren Sicherheit angebrachten Hahn H_8 und den Schliff S_3 evakuiert werden konnte. Ebenso wurde das Rohr R_5 des Manometers über den Schliff S_2 — sämtliche Schliffe waren mit Quecksilber abgedichtet — und den Hahn H_3 auf Hochvakuum gebracht, so dass der Druck direkt abgelesen und nach Anbringen der Höhen- und Temperaturkorrektion mit dem Institutsbarometer als gleich gefunden wurde. Das Vorhandensein eines Vakuums in den Rohren R_2 und R_5 hatte den Vorteil, dass das Quecksilber nicht mit der Aussenluft in Berührung kam und so die Messapparatur

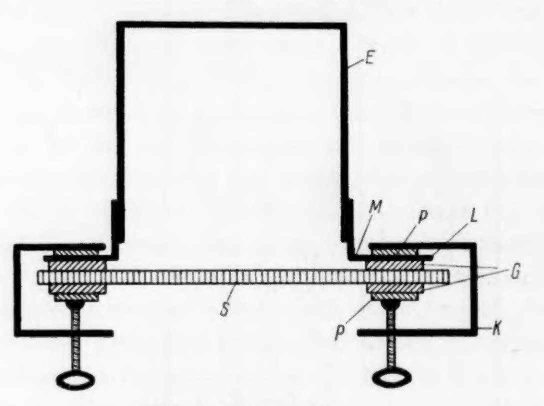


Fig. 2. Thermostat.

von der Atmosphäre vollständig abgeschlossen war. Durch die Gasfalle F am Ende des Rohres R_1 sollten die durch den Druckschlauch hindurchgedrungenen Gase aufgefangen werden. Das Volumen des Adsorptionsgefässes wurde ausgemessen, indem gewogene Quecksilbermengen hintereinander in mehreren Portionen eingefüllt wurden, wobei nach jeder Teilfüllung das Gefäss evakuiert wurde, um die Luftblasen zwischen Gefässwand und Quecksilber zu entfernen und das Volumen vom Quecksilberspiegel bis zum Hahn H_1 mit Hilfe des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes festgestellt wurde. Um das tote Volumen im Adsorptionsgefäss zu verkleinern, wurde das Ansatzrohr R_3 mit einem Glasstab ausgefüllt.

Adsorptionsgefäss und Messvorrichtung befanden sich in dem Thermostaten D von 130 Litern, der mittels eines Aufzugs gehoben werden konnte. Die Konstruktion des Thermostaten geht aus dem in Fig. 2 gezeichneten horizontalen Querschnitt hervor. Er besteht aus dem Messingkasten E, der vorn durch eine 25 mm dicke Spiegelglasscheibe S abgeschlossen wird. Um zu vermeiden, dass die Glasplatte durch Ausdehnung infolge Temperaturschwankungen und durch ungleichmässiges Anpressen an den Kasten E sprang, wurde an die vorderen Kanten des Messingkastens der dünnwandige elastische Messingwinkel M angelötet, der die Seitenwände des Messingkastens um etwa 12 mm verlängerte, so dass sie seitwärts federn

konnten. Auf die freie, 9 cm breite Fläche L des Messingwinkels wurde ein 6 mm starker, U-förmig geschnittener Gummistreifen G gelegt und auf ihn die Glasscheibe S gesetzt, deren äusserer Rand ebenfalls mit Gummistreifen belegt wurde. Die Glasscheibe S wurde durch Klammern K, die gegen 7 cm lange und 5 cm breite Eisenplatten P, von denen die vorderen gegen die hinteren um ihre halbe Länge verschoben waren, drückten, an das Messingblech L gepresst. Der Messingkasten wurde nach aussen gegen Wärmeaustausch isoliert. Das Wasser des Thermostaten wurde durch einen Rührer durchmischt, durch einen Tauchsieder auf eine um wenige Zehntel Grad tiefere Temperatur als die Versuchstemperatur eingestellt und durch eine Glühlampe, die durch einen Thermoregulator selbsttätig ein- und ausgeschaltet wurde, auf der Versuchstemperatur gehalten, deren Schwankungen kleiner als $^1/_{100}{}^\circ$ waren. Eine Temperatur von 40° lässt sich im Thermostaten bequem aufrecht erhalten, während bei einer früher beschriebenen Apparatur[1]) Zimmertemperatur und Versuchstemperatur sich nicht stark voneinander unterscheiden dürfen, da es dann schwierig ist, das Wasser, das durch eine Zentrifugalpumpe rund getrieben wird, in dem Glasrohr, in dem sich die Messvorrichtung befindet, auf der Versuchstemperatur zu halten. Für Versuche bei höherer Temperatur als 40° ist der Dampfdruck des Quecksilbers und das Flüssigwerden des Hahnfettes, bei 0° sein Zähwerden von Nachteil, der durch Wahl eines Fettes, mit dem sich bei 0° und 40° arbeiten liess, klein gemacht wurde.

Um die in die Messvorrichtung eingeleitete Gasmenge genau zu bestimmen, wurde sie durch Senken des Rohres R_2 an den drei unteren Marken der oberen Hälfte des Zusatzrohres R_1 der Fig. 1 gemessen und aus diesen drei Werten der Mittelwert gebildet. Der Quecksilbermeniscus in dem Rohre R_1 wurde gesenkt, der Hahn H_1 geöffnet und nach Einstellen des Gleichgewichts der Druck an der untersten Marke des Rohres R_1 festgestellt, worauf dann durch Einstellen des Quecksilbermeniscus auf höhere Marken des Rohres R_1 das Adsorptiv in das Adsorptionsgefäss gedrückt und die Adsorption bei steigendem Druck gemessen wurde. Die Differenz aus der eingeleiteten und der nach Einstellen des Gleichgewichts noch freien Gasmenge ergibt den bei dem jeweiligen Druck adsorbierten Betrag. Nach Schliessen des Hahnes H_1 wurde die in der Messvorrichtung B zurückgebliebene Gasmenge durch Senken des Rohres R_2 ebenfalls dreimal gemessen und der Mittelwert daraus berechnet. Darauf wurde das neu eingeleitete Gas dreimal bestimmt, so dass durch ein derartiges Verfahren die in die Versuchsapparatur gebrachte Gasmenge selbst nach mehrmaligem Einleiten genau bekannt war. Bei den Rückversuchen wurde durch Senken des Rohres R_2 bei abnehmendem Druck gemessen, worauf dann der Quecksilbermeniscus im Rohre R_1 möglichst tief gestellt, Hahn H_1 geschlossen und die in der Messvorrichtung befindliche Gasmenge dreimal für eine Mittelwertsbildung gemessen und weggepumpt wurde. Nach Schliessen des Hahnes H_2 und Öffnen von H_1 konnte der Rückversuch bei kleineren Drucken fortgesetzt werden. Blindversuche[1]) mit trockener Luft als Adsorptiv, d. h. Versuche, die genau so wie die eigentlichen Versuche ausgeführt wurden, nur dass kein Adsorbens im Adsorptionsgefäss vorhanden war, ergaben, dass das Adsorptionsgefäss richtig auskalibriert war. Die gemessenen Adsorptionsisothermen wurden korrigiert[2]). Die Notwendigkeit

---

[1]) F. Durau, Ann. Physik **87**, 307. 1928. [2]) F. Durau, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 195. 1931, S. 195, Anm. 2.

dieser Korrektion wird sich bei der Besprechung der Fig. 4 zeigen. Aus den korrigierten Isothermen wurden die zu gleichen adsorbierten Gasmengen gehörenden Drucke abgelesen, so dass die Adsorptionswärmen berechnet[1]) werden konnten.

Herstellung des *NaCl*-Pulvers.

Das als purissimum bezogene, im destillierten Wasser gelöste, durch Glaswolle filtrierte und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigte Kochsalz wurde in

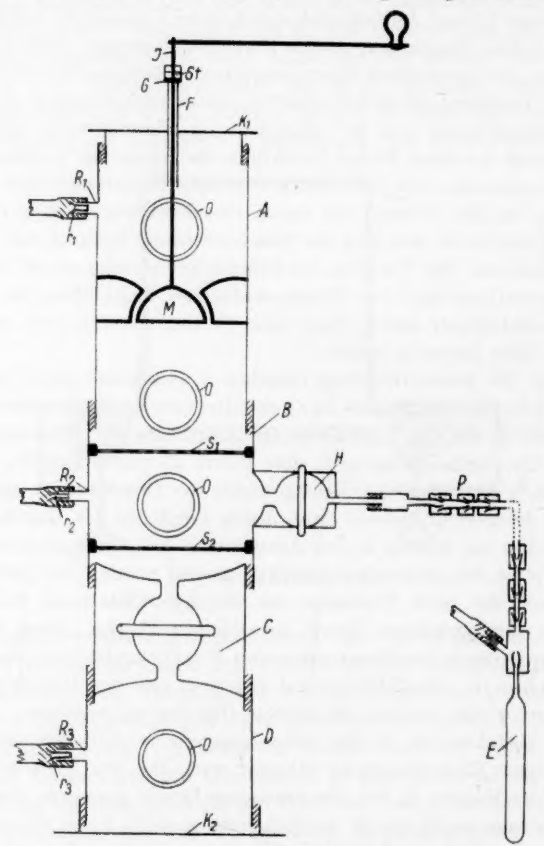


Fig. 3. Apparatur zur Herstellung des Pulvers.

einem Porzellanrohr im Hochvakuum geschmolzen, worauf dann nach dem Erkalten Stickstoff in das Porzellanrohr eingeleitet wurde. Die Salzkristalle wurden nach einer früher[2]) beschriebenen Methode in eine Apparatur gebracht, die in Fig. 3 gezeichnet ist und die eine verbesserte Konstruktion der früher beschriebenen Apparatur zur Herstellung von Pulvern unter Stickstoff darstellt. Sie bestand aus

[1]) A. Eucken, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. Teil, S. 658.
[2]) F. Durau, Ann. Physik **87**, 307. 1928.

den ineinander schraubbaren starkwandigen Rohren A, B, D und dem Hahn C, dessen Konstruktion aus der Zeichnung ersichtlich ist. Die Rohre A und D werden durch die aufschraubbaren Deckel K_1 und K_2 verschlossen. In dem Rohre A ist das Mahlwerk M einer Kaffeemühle eingebaut. Die Achse J geht durch das eng anliegende, lange Messingrohr F hindurch. Durch die Stellvorrichtung St — zwei Muttern, die unter Zwischenschalten eines Kugellagers G auf dem Rande des Rohres F auflagen, sassen auf dem Gewinde der Achse — konnte das Mahlwerk auf verschieden feines Pulver eingestellt werden. Durch das Sieb S_1 im Rohre B wurde das grobe Pulver zurückgehalten, das dadurch in den oberen Raum des Rohres A gebracht wurde, dass man nach Hochschrauben der beiden Muttern der Stellvorrichtung den inneren Teil des Mahlwerkes nach unten senkte und die Apparatur umkehrte, so dass das zu grobe Pulver in den Raum über dem Mahlwerk gebracht und wieder gemahlen werden konnte. Durch das Sieb S_2 im Rohre B wurde das Pulver von dem feinsten Staub befreit, der durch Öffnen des Hahnes C in den Raum des Rohres D fiel. Um den Vorgang des Pulverisierens beobachten zu können, waren an den Stellen O Fenster angebracht, von denen je zwei sich gegenüber lagen. Sie bestanden aus kurzen, eingelöteten Messingrohren, gegen deren äusseren Rand durch aufschraubbare Kappen runde Cellonplatten gepresst wurden. Durch die Rohre R_1, R_2 und R_3 wurde in die verschiedenen Teile der Apparatur vollkommen trockener Stickstoff geleitet. Um zu vermeiden, dass das $NaCl$-Pulver in den Druckschlauch der Stickstoffzuleitung hineindrang und dann wieder in die Mahlapparatur kam, wurden in die Rohre R_1, R_2 und R_3 die Messingröhrchen r_1, r_2 und r_3 eingesetzt, die vorne durch ein feinmaschiges Kupferdrahtnetz verschlossen waren, während das erweiterte Ende auf dem Rand der Rohre R_1, R_2 und R_3 auflag. Die einzige grössere Undichtigkeit in der Mahlapparatur befand sich in der Durchführung der Achse J durch das Messingrohr F. Jedoch war der Überdruck in der Mahlapparatur so gross, dass er beim Öffnen der Kappe eines Fensters bemerkbar war. Das Pulver konnte leicht durch die weite Öffnung des Messinghahnes H und durch den beweglichen Metallschlauch P in das Adsorptionsgefäss E gebracht werden. Die Konstruktion des Metallschlauches sowie die Arbeitsweise während und nach dem Füllen des Adsorptionsgefässes E ist früher[1]) beschrieben.

Versuchsergebnisse am Natriumchlorid.

Versuche mit SO_2. Die an dem bei Zimmertemperatur entgasten $NaCl$-Pulver aufgenommenen korrigierten Adsorptionsisothermen bei den Versuchstemperaturen 0°, 10°, 18°, 30° und 40° sind in Fig. 4 und in Tabelle 1, die an dem bei 150° im Hochvakuum erhitzten Pulver in Tabelle 3 und die an dem bei 250° im Hochvakuum entgasten Pulver in Tabelle 5 dargestellt. Die daraus berechneten Adsorptionswärmen sind in Tabelle 2, 4 und 6 angegeben, wobei die 18°-Isotherme der Tabelle 1 nicht verwandt wurde. Um die Notwendigkeit der Korrektion zu zeigen, sind bei den 0°- und 40°-Isothermen neben den ausgezogenen korrigierten Kurven auch die

---

[1]) F. Durau, Ann. Physik 87, 307. 1928.

gestrichen dargestellten nicht korrigierten gezeichnet. Aus der Schar der Isothermen der Fig. 4 fällt die 18°-Isotherme, die zuerst aufgenommen wurde, durch die im Verhältnis zu den anderen zu grosse Gasbindung und die Irreversibilität bei der Rückkurve heraus. Ob die Ursache für diese Beobachtungen darin besteht, dass gewisse Stellen der Oberfläche sich in einem reaktionsfähigen Zustande befinden, die bei einem Adsorptiv wie SO_2 zu einer Chemosorption führen oder ob die Adsorptivmoleküle an diesen, ein starkes Adsorptionspotential

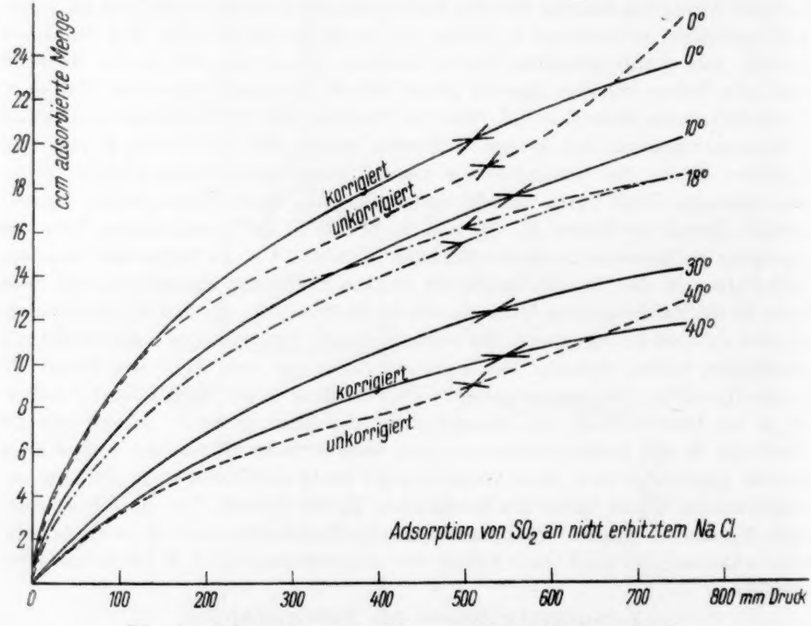


Fig. 4. Adsorption von SO_2 an nicht erhitztem *NaCl*.

besitzenden Stellen fester gebunden sind und erst bei höheren Temperaturen frei werden, müssen weitere Versuche, die augenblicklich ausgeführt werden, zeigen. Versuche[1]) mit Stickstoff am zersetzten $KMnO_4$, bei denen eine stärkere Gasbindung bei der ersten Adsorptionsisotherme und eine Irreversibilität nicht beobachtet wurde, trotzdem beim zersetzten $KMnO_4$ Stellen sehr hohen Adsorptionspotentials vorhanden sind, sprechen für eine Chemosorption, ebenso Versuche am Eisen[2]). Beim *NaCl* wird das Entstehen dieser reaktionsfähigen

[1]) F. Durau, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 210. 1931. [2]) F. Durau und C. H. Teckentrup, Ann. Physik (5) **13**. **1932** (im Druck befindlich).

Tabelle 1. **Adsorbierte Menge von SO_2 an nicht erhitztem $NaCl$.**

Druck in mm *Hg*	Adsorbierte Mengen in cm³ bei den Temperaturen				
	0°	10°	18°	30°	40°
100	9·70	7·31	6·90	4·29	3·46
150	11·45	9·20	8·75	5·67	4·55
200	13·00	10·64	10·10	6·84	5·45
250	14·43	11·88	11·10	7·79	6·25
300	15·70	13·00	11·98	8·65	6·93
350	16·88	13·90	12·95	9·42	7·59
400	17·86	14·75	13·80	10·12	8·18
450	18·80	15·58	14·70	10·80	8·75
500	19·73	16·38	15·42	11·41	9·28
550	20·59	17·21	16·15	12·03	9·70
600	21·36	17·90	16·80	12·60	10·20
650	22·18	18·59	17·39	13·01	10·59
700	23·10	19·40	18·02	13·33	11·02
750	23·65	20·15	18·65	13·70	11·35

Tabelle 2. **Adsorptionswärmen von SO_2 an nicht erhitztem $NaCl$.**

Adsorbierte Menge in cm³	Adsorptionswärmen in cal/Mol, berechnet aus den Isothermen		
	0° und 10°	10° und 30°	30° und 40°
6	9660	6670	6380
8	8770	6950	7400
9	8280	6830	7210
10	7680	6730	7480
12	6470	6540	—
13	6230	6580	—
15	6520	—	—

Tabelle 3.

Adsorbierte Menge von SO_2 an auf 150° erhitztem $NaCl$.

Druck in mm *Hg*	Adsorbierte Mengen in cm³ bei den Temperaturen				
	0°	10°	18°	30°	40°
100	9·29	7·10	5·02	3·95	3·10
150	11·26	9·20	6·98	5·30	4·22
200	12·75	10·71	8·63	6·49	5·12
250	14·02	12·00	9·92	7·43	5·86
300	15·25	13·05	11·02	8·43	6·57
350	16·29	13·98	12·07	9·20	7·17
400	17·24	14·73	12·90	9·92	7·68
450	18·13	15·38	13·60	10·54	8·25
500	18·92	16·09	14·16	11·15	8·72
550	19·70	16·62	14·64	11·56	9·20
600	20·39	17·19	15·05	12·10	9·69
650	21·00	17·71	15·50	12·63	10·06
700	21·78	18·18	15·87	12·85	10·32
750	22·30	18·59	16·18	13·10	10·58

Tabelle 4.

Adsorptionswärmen von SO_2 an auf 150° erhitztem *NaCl*.

Adsorbierte Menge in cm³	Adsorptionswärmen in cal/Mol, berechnet aus den Isothermen			
	0° und 10°	10° und 18°	18° und 30°	30° und 40°
7	7280	8850	6080	7230
8	6890	8360	6620	7940
9	6550	8010	6830	8370
10	6320	7710	6830	8680
12	5480	6830	7380	—
15	5760	6990	—	—

Tabelle 5.

Adsorbierten Menge von SO_2 an auf 250° erhitztem *NaCl*.

Druck in mm *Hg*	Adsorbierte Mengen in cm³ bei den Temperaturen		
	0°	18°	40°
100	8·93	5·11	3·15
150	11·10	6·98	4·20
200	12·50	8·38	5·14
250	13·58	9·50	5·75
300	14·72	10·51	6·35
350	15·73	11·35	6·83
400	16·61	12·04	7·32
450	17·55	12·62	7·84
500	18·59	13·13	8·42
550	19·45	13·66	8·88
600	20·02	14·23	9·30
650	20·75	14·70	9·63
700	21·40	15·00	9·93
750	21·95	15·31	10·15

Tabelle 6.

Adsorptionswärmen von SO_2 an auf 250° erhitztem *NaCl*.

Adsorbierte Menge in cm³	Adsorptionswärmen in cal/Mol, berechnet aus den Isothermen	
	0° und 18°	18° und 40°
8	7140	7490
9	7140	7400
10	7100	7890
12	6940	—
14	6640	—

Stellen, die an die aktiven Zentren der Katalyse erinnern und deren Zahl auf Grund des Verlaufs der 18°-Isotherme ebenso wie die der aktiven Zentren der Katalyse gering ist, durch das Pulvern bedingt, das gleichsam eine stark verletzte Oberfläche liefert. Durch die Chemosorption werden diese aktiven Zentren so weitgehend abgesättigt, dass bei den darauf angestellten Adsorptionsisothermen praktisch eine reine Adsorption — sie ergibt sich aus der geringeren Gasbindung und der Reversibilität der Rückkurven — zur Geltung kommt. Für das Stattfinden einer Chemosorption sprechen die Beobachtungen bei denjenigen Adsorptionsisothermen, die als erste nach dem Erhitzen des Pulvers aufgenommen wurden; eine mit SO_2 noch nicht in Berührung gekommene Oberfläche scheint infolge dieser Chemosorption eine wenn auch wenig stärkere Gasbindung zu besitzen als ein Pulver, das schon mit SO_2 in Berührung gekommen war. Ausser der Absättigung der aktiven Stellen durch Chemosorption können sie durch Erhitzen vernichtet bzw. vermindert werden. Bei einer Temperatursteigerung werden diejenigen Gitterteile der Oberfläche, die aus ihr hervorragen und nur schwach gebunden sind, in stabilere Lagen übergehen; es findet eine Umkristallisation statt. Sehr langsam scheint diese Umkristallisation auch bei Zimmertemperatur vor sich zu gehen, so dass mit der Zeit eine schwächere Gasbindung, ein Altern der Oberfläche zu beobachten ist. Zur Nachprüfung dieser hypothetischen Vorstellungen von dem labilen und veränderlichen Charakter der für diese Untersuchung hergestellten Oberfläche werden weitere Versuche angestellt.

Aus dem Vergleich der Adsorptionswärmen der Tabellen 2, 4 und 6 mit der Verdampfungswärme von SO_2 (etwa 6000 cal/Mol) ersieht man, dass viele Werte dieser Tabellen sich nicht stark von der Verdampfungswärme unterscheiden. Daraus können wir schliessen, dass bei der Gasbindung von SO_2 durch $NaCl$ dieselben Kräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv tätig sind wie bei der Kondensation, also van der Waalssche Kräfte. Immerhin sind die Einflüsse der Chemosorption und Umkristallisation von einem solchen Betrage, dass sie trotz der grossen Messgenauigkeit der Apparatur präzise Schlüsse über die Abhängigkeit der Adsorptionswärmen von adsorbierter Gasmenge und Temperatur, wie von Magnus[1]) und seinen Schülern, von Polanyi und Welke[2]) u. a. gefunden wurde, nicht ermöglichen; in einer weiteren Untersuchung soll im Hinblick auf die in dieser Ab-

[1]) Magnus, loc. cit. [2]) Polanyi und Welke, Z. physikal. Ch. **132**, 371. 1928.

handlung gewonnenen Erfahrungen über die Oberflächenstruktur die Frage nach der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärmen erneut in Angriff genommen werden. Jedoch scheinen die aus den bei tieferen Temperaturen aufgenommenen Isothermen berechneten Adsorptionswärmen mit Zunahme der bedeckten Fläche abzunehmen, so dass die Annahme der energetischen Ungleichwertigkeit der einzelnen Oberflächenstellen, wie sie aus Versuchen an porösen Stoffen gefolgert worden ist, bei der in dieser Untersuchung benutzten *NaCl*-Oberfläche zu Recht besteht. Es ist möglich, dass der Anstieg der aus den 30°- und 40°-Isothermen berechneten Adsorptionswärmen im Gegensatz zu den Adsorptionswärmen, die aus den bei tieferen Temperaturen angestellten Isothermen berechnet sind, durch den reaktionsfähigeren Zustand der SO_2-Moleküle bei höheren Temperaturen als 30° bedingt wird.

Versuche mit C_3H_8. An dem bei 250° entgasten *NaCl* wurden ebenso wie bei dem Dipolgas SO_2 mit dem dipollosen C_3H_8 Adsorptionsisothermen zwischen 0° und 40° gemacht. Da die Korrektionswerte infolge eines Bruches der Apparatur nicht mit der hier beschriebenen Versuchsapparatur festgestellt werden konnten, sondern aus anderen Versuchen[1]), nach denen die C_3H_8- und SO_2-Korrektionskurven sich in ihrem Verlauf nicht stark voneinander unterscheiden, entnommen sind, wird auf eine Wiedergabe der C_3H_8-Isothermen und Tabellen verzichtet. Aus den Rückkurven folgt eine reine Adsorption. Die Adsorptionswärmen häufen sich in dem Bereich von 4200 bis 5300 cal, während die Verdampfungswärme von C_3H_8 4700 cal beträgt. Die Adsorption von C_3H_8 durch *NaCl* wird demnach durch van der Waalssche Kräfte hervorgerufen.

Vergleicht man die in dieser Untersuchung adsorbierten SO_2- und C_3H_8-Mengen mit denen, die in einer früheren[2]) Untersuchung bei der Adsorption dieser Gase durch *NaCl* erhalten wurden, so sind die Werte dieser Arbeit bedeutend grösser. Dies erklärt sich dadurch, dass in der früheren Untersuchung das Pulver auf 480° erhitzt worden ist, während die Entgasungstemperatur in dieser Arbeit 250° betrug. Der Unterschied in der Grösse der Oberfläche kann keine wesentliche Rolle spielen. Das Verhältnis der adsorbierten Mengen von C_3H_8 zu SO_2 ist in dieser Untersuchung dasselbe wie in der früheren Arbeit. Diese Ausführungen zeigen, wie abhängig die Adsorption von der Oberflächenbeschaffenheit ist.

---

[1]) F. Durau, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 195. 1931, S. 195, Anm. 2. [2]) F. Durau, Ann. Physik **87**, 307. 1928.

Versuche mit N_2. Vor Beginn und nach Abschluss der Versuche mit SO_2 wurden bei 18° Adsorptionsisothermen mit N_2 als Adsorptiv ausgeführt, die bei 760 mm Druck eine Adsorption von 0·35 bzw. 0·25 cm³ aufwiesen. Die Zahlen unterscheiden sich sehr wenig von den in einer früheren[1]) Untersuchung angegebenen Werten. Man kann aus den Ergebnissen der beiden Stickstoffversuche schliessen, dass das spez. Gewicht des $NaCl$ richtig bestimmt ist und das Volumen des Adsorptionsgefässes durch das Erhitzen sich nicht geändert hat.

Versuchsergebnisse an zersetztem $KMnO_4$.

Die Versuche mit C_2H_6 und C_3H_8 an zersetztem $KMnO_4$ — für die Wahl dieses Adsorbens war die im Gegensatz zu $NaCl$ weit stärkere Gasbindung, die weitere Untersuchung der früher[2]) gefundenen Chemosorption dieser beiden Gase und der Einfluss der Chemosorption auf die Adsorptionswärmen massgebend — bestätigten den an anderer Stelle[2]) gezogenen Schluss, dass zu der starken augenblicklich erfolgenden Adsorption eine schwache zeitlich andauernde Chemosorption und Diffusion dieser beiden Gase hinzukommt. Ebenso wie am $NaCl$ als Adsorbens fiel die zuerst ausgeführte 20°-Isotherme durch zu grosse Gasbindung aus der Schar der anschliessend ausgeführten Isothermen heraus. Wurde eine der zwischen 0° und 40° aufgenommenen Isothermen wiederholt, so verlief sie unterhalb der zuerst erhaltenen Kurve, wie dies bei einer Chemosorption zu erwarten ist. Für das Stattfinden einer Chemosorption spricht die Irreversibilität der Gasbindung bei den Rückkurven; beim Vorhandensein nur einer Lösung der Gase hätten diese bei den genügend langen Zeiten, mit denen bei den Versuchen gearbeitet wurde, herausdiffundieren müssen. Das Auftreten einer Chemosorption selbst bei den chemisch trägen Kohlenwasserstoffen weist darauf hin, dass in dem zersetzten $KMnO_4$ Stellen vorhanden sind, die äusserst reaktionsfähig sind und die ihr Analogon in den aktiven Zentren der Katalyse finden. Ihre Absättigung lässt die schwächere Gasbindung bei Wiederholung einer Isotherme verstehen. Im Gegensatz zu früheren[2]) Versuchen war die Chemosorption von Propan in dieser Untersuchung bedeutend stärker ausgeprägt. Dies kann auf folgende Weise erklärt werden. Während in jener Arbeit zuerst C_2H_6 und dann C_3H_8 untersucht wurden, wurde in dieser Abhandlung gerade umgekehrt verfahren. Wegen ihrer Grösse können

[1]) F. Durau, Ann. Physik 87, 307. 1928. [2]) F. Durau, Z. physikal. Ch. (A) 156, 210. 1931.

die C_3H_8-Moleküle in Poren zu kleiner Öffnung des zersetzten $KMnO_4$ nicht eindringen, so dass die aktiven Stellen in diesen Poren ungesättigt bleiben, mit denen jedoch die C_2H_6-Moleküle, die in einen Teil der für die C_3H_8-Moleküle zu kleinen Poren hineinwandern können, zu reagieren imstande sind. Dagegen ist die Zahl der Reaktionsstellen für die C_3H_8-Moleküle geringer, wenn das zersetzte $KMnO_4$ vorher mit C_2H_6 in Berührung gekommen war. Beim CH_4 war die Chemosorption auf Grund des Verlaufs der Rückkurve und der schwachen zeitlichen Gasbindung wenig ausgeprägt. Die Gasbindung der Kohlenwasserstoffe wird durch die verschieden starke Reaktionsträgheit kompliziert. Beim Argon und Stickstoff ergaben die nach 24 und mehr Stunden wiederholten Messungen dieselben Adsorptionsgleichgewichte, so dass die Grösse des Moleküls bei ihnen keinen Einfluss hat, da sie mit der des freiwerdenden Sauerstoffs vergleichbar ist; anders dagegen beim C_2H_6 und noch mehr beim C_3H_8, so dass bei diesen Gasen neben der Chemosorption die Diffusion einen Einfluss haben wird und die zur Verfügung stehende Oberfläche um so kleiner wird, je grösser die Adsorptivmoleküle sind. Da die Adsorptionsisothermen wegen der mehr oder weniger in Erscheinung tretenden, nicht abzuschätzenden Chemosorption nur qualitativen Wert besitzen, wird von ihrer Wiedergabe abgesehen. Ein Zahlenbeispiel soll die starke Abhängigkeit der gebundenen Gasmenge von der Temperatur zeigen: von C_3H_8 wurden bei 700 mm Hg Druck und 0·4° 190 cm³, bei 40° 97 cm³ gebunden. Die zum zweiten Male aufgenommenen Adsorptionsisothermen liessen sich durch die Langmuirsche Formel darstellen; wegen der stattfindenden Chemosorption kommt jedoch dieser Feststellnug keine Bedeutung zu.

Um den Einfluss der Chemosorption auf die Berechnung der Adsorptionswärmen klein zu machen, wurden die zum zweiten Male aufgenommenen Adsorptionsisothermen verwandt, da anzunehmen war, dass die aktivsten Stellen nach Aufnahme der fünf ersten Isothermen zwischen 0° und 40° abgesättigt worden sind. Jedoch lässt sich durch ein derartiges Verfahren der Einfluss der Chemosorption nicht vollständig vermeiden. Selbst nachdem das Pulver wochenlang mit dem Propan in Berührung war, hörte die Gasbindung nicht auf. Weiter wird die Chemosorption den Verlauf der Isothermen bei höheren Versuchstemperaturen stärker beeinflussen als bei tieferen. Diese Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Gasbindung zeigt sich in den Zahlenwerten für die Adsorptionswärmen in Tabelle 7 und erklärt,

weshalb eine einwandfreie Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärmen nicht gefunden. wurde. Die Adsorptionswärmen der letzten Kolonne der Tabelle 7 wurden aus den 30°- und 40°-Isothermen berechnet. Vor Aufnahme der 40°-Isothermen waren die Isothermen bei 20°, 0·4°, 10°, 30° und 20° angestellt, nach der Aufnahme der 40°-Isothermen wurden weitere Isothermen bei 0·4°, 10° und 20° ausgeführt, worauf erst dann die 30°-Isotherme aufgenommen wurde. Die Chemosorption war infolge dieses Zeit- und Temperatur-

Tabelle 7. Adsorptionswärmen von C_3H_8 an zersetztem $KMnO_4$.

Adsorbierte Menge in cm³	Adsorptionswärmen in cal/Mol, berechnet aus den Isothermen			
	0·4° und 10°	10° und 20°	20° und 30°	30° und 40°
50	6410	6750	7110	5190
65	5880	6730	7190	5140
85	5860	6840	7430	5100
100	6040	6480	7710	4960
110	6050	6270	7740	—
130	6040	6050	—	—
140	6190	6050	—	—
160	5790	—	—	—

einflusses bei der 40°-Isotherme stärker ausgeprägt als bei der 30°-Isotherme. Infolgedessen verlief die 40°-Isotherme zu hoch und bedingte, dass zu kleine Adsorptionswärmen gefunden wurden. Bei den aus den 0·4°-, 10°- und 20°-Isothermen berechneten Adsorptionswärmen fallen ihre Werte mit Zunahme der bedeckten Fläche ab, während der Anstieg bzw. die Konstanz in den beiden letzten Kolonnen wahrscheinlich durch den Einfluss der bei höheren Temperaturen stärker einsetzenden Chemosorption vorgetäuscht wird, so dass die Adsorptionswärmen im Einklang mit der Vorstellung von der energetischen Ungleichwertigkeit der Oberflächenstellen mit Zunahme der bedeckten Oberfläche abnehmen. Vergleicht man die Zahlenwerte der Tabelle 7, die zwischen 5000 und 7700 cal schwanken, mit der Verdampfungswärme des Propans im Betrage von 4700 cal, so kann man schliessen, dass die Adsorption durch van der Waalssche Kräfte, für deren Grösse die Verdampfungswärme ein Mass ist, zustande kommt. Dass die Adsorptionswärmen grösser sein müssen als die Verdampfungswärmen, wird dadurch bedingt, dass die Anziehungskräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv stärker sind als zwischen den Adsorptivmolekülen. Beim C_2H_6 werden für die Adsorptionswärmen Werte im Betrage von

3300 bis 5800 cal gefunden, während die Verdampfungswärme 3880 cal beträgt. Durch Verwendung der reproduzierten Isothermen, bei denen der Einfluss der Chemosorption weniger zur Geltung kommt, sind allem Anschein nach von der Chemosorption nur gering abhängige Werte erhalten worden.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer ganz von der Atmosphäre abgeschlossenen Versuchsapparatur, die zwecks Erhöhung der Messgenauigkeit vollständig in einem dazu konstruierten Thermostaten sich befand, wurden im Temperaturbereich von 0° bis 40° die Adsorptionsisothermen von SO_2 und C_3H_8 am $NaCl$-Pulver, das mit einer in der Abhandlung beschriebenen Apparatur unter Stickstoff hergestellt war, und von C_3H_8 und C_2H_6 am zersetzten $KMnO_4$, das durch Erhitzen unter einem möglichst geringen Druck hergestellt und mit keinem anderen Gase als dem freiwerdenden Sauerstoff in Berührung gekommen war, aufgenommen. Die berechneten Adsorptionswärmen von SO_2 am $NaCl$ betragen 6200 bis 9600 cal, abgesehen von zwei zu kleinen Werten, während die Verdampfungswärme 6000 cal gross ist, von C_3H_8 am $NaCl$ 4200 bis 5300 cal bei einer Verdampfungswärme von 4700 cal, von C_3H_8 an zersetztem $KMnO_4$ 5000 bis 7700 cal und von C_2H_6 an zersetztem $KMnO_4$ 3300 bis 5800 cal bei einer Verdampfungswärme im Betrage von 3880 cal. Aus diesen Zahlen folgt, dass die Adsorption durch VAN DER WAALSsche Kräfte hervorgerufen wird. Aus den Versuchsergebnissen folgt im Einklang mit den Beobachtungen an Kohle die energetische Ungleichwertigkeit der einzelnen Oberflächenstellen. Stellen der Oberfläche mit sehr grossem Adsorptionspotential, die ihr Analogon in den aktiven Zentren der Katalyse finden, rufen eine Chemosorption hervor, die sehr schwach zwischen SO_2 und $NaCl$ und beobachtbarer zwischen C_2H_6 und C_3H_8 und zersetztem $KMnO_4$ vorhanden ist. Sie verschwinden durch Umkristallisation beim Erhitzen, so dass die adsorbierten Mengen kleiner werden.

Diese Untersuchung ist mit Unterstützung der HELMHOLTZ-Gesellschaft ausgeführt worden. Für Bewilligung dieser Mittel sprechen wir ihr unseren herzlichsten Dank aus. Ferner sind wir Herrn Dr. POLLITZER, Chefchemiker der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, für die kostenlose Überlassung des Argons zu Dank verpflichtet.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität.

Die Wasserstoffüberspannung bei Legierungen.

Von

Haakon Flood.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 12. 31.)

Einige Beobachtungen an der Wasserstoffüberspannung bei Legierungen werden diskutiert.

In zwei in den Jahren 1928 und 1929 erschienenen Arbeiten von Raeder und Mitarbeitern[1]) wird die kathodische Wasserstoffüberspannung an Legierungen untersucht. Die Verfasser vergleichen die Überspannung bei denselben Stromdichten und finden eine starke Abhängigkeit der Überspannung von Mischkristallgebieten im Phasendiagramm. Weder Verbindungen zwischen den beiden Komponenten noch Eutektika üben einen markanten Einfluss aus, dagegen kann ein Mischkristallgebiet unter Umständen eine starke Änderung hervorrufen. Der Effekt ist so deutlich, dass Raeder[2]) aus dem Überspannungsverlauf in dem System *Ag—Sb* zwei Mischkristallgebiete vorhersagen konnte, welche damals nicht bekannt waren, die aber durch spätere röntgenographische Untersuchungen sicher gestellt werden konnten.

Da diese Ergebnisse bisher nicht näher theoretisch diskutiert sind, darf ich darauf aufmerksam machen, dass sie vielleicht zu erklären wären mit Annahmen, welche von Stranski und Mitarbeitern[3]) in Zusammenhang mit den Vorgängen beim Kristallwachstum gemacht worden sind.

Erdey-Grúz und Volmer[4]) haben gezeigt, dass die kathodische Wasserstoffüberspannung am besten durch die Annahme erklärt wird, dass die Reaktion

$$H^{+} + \ominus \rightarrow H$$

mit beschränkter Geschwindigkeit vor sich geht. Die Wasserstoffionen lagern sich primär in die Helmholtzsche Doppelschicht ein,

---

[1]) M. Raeder und Brun, Z. physikal. Ch. **133**, 15. 1928. M. Raeder und Efjestad, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 124. 1929. [2]) M. Raeder, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 40. 1929. [3]) I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 342. 1931. Z. Krist. **78**, 373. 1931. I. N. Stranski und Mutaftschiew, Z. Elektrochem. **35**, 399. 1929. [4]) Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203. 1930.

wobei die Zahl der in der Zeiteinheit entladenen Wasserstoffionen von der Elektronenübertrittsarbeit abhängt. Diese Arbeit ist nicht dieselbe auf der ganzen Kathodenfläche, sie ist am kleinsten an den sogenannten „aktiven Stellen". Als „aktiv" sind Stellen mit grosser Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoffionen zu betrachten, wie Ecken, Kanten oder auch Flächen mit grosser spezifischer Oberflächenenergie[1]). Hier hat nämlich infolge der Anhäufung der Wasserstoffionen der Feldgradient ein Maximum.

In mehreren Arbeiten wird von Stranski der Kristallwachstumsvorgang in Zusammenhang mit Anlagerungs- und Abtrennungsenergien der einzelnen Gitterbausteine behandelt. Werden diese mit der durchschnittlichen Gitterenergie pro Kristallbaustein (der Abtrennungsarbeit vom halben Kristall) verglichen, so zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen hetero- und homöopolaren Kristallen, indem die Abtrennungsenergie der Eckbausteine bei heteropolaren Kristallen grösser, bei homöopolaren Kristallen nur ebenso gross wie die durchschnittliche Gitterenergie pro Kristallbaustein ist. Im Gleichgewicht ist nur eine solche Kristallform möglich, bei welcher alle an der Oberfläche vorhandenen Bausteine wenigstens ebenso fest gebunden sind wie am halben Kristall.

Verfolgt man diese Betrachtungsweise weiter, so sieht man, dass ein heteropolarer Kristall im Gleichgewicht nur von Flächen einer Art, diejenigen kleinster Oberflächenenergie, begrenzt sein kann, dagegen können bei einem homöopolaren Kristall entsprechende Ecken nicht bestehen. Es treten dann stets auch Flächen mit grösserer Oberflächenenergie auf. In den Fig. 1, 2 und 3 ist dies schematisch im Schnitt gezeigt.

Fig. 1 zeigt eine Ecke bei einem einfachen heteropolaren Kristall: nur eine Flächenart ist vorhanden. Fig. 2 zeigt die entsprechende Stelle eines homöopolaren Kristalls: die Ecke ist abgestumpft durch eine Fläche mit grösserer spezifischer Oberflächenenergie.

Durch Fig. 2 kann schematisch auch ein Teil der äusseren Begrenzung eines Kristalls aus einem reinen Metall A dargestellt werden.

Wird aber dem reinen Metall A ein anderes Metall B zugesetzt, und ist die Bindung zwischen einem Atom A und einem Atom B stärker als zwischen zwei Atomen A, so können dadurch die Oberflächenverhältnisse bedeutend verändert werden. So kann z. B. ein Atom B, indem es eine Kristallecke besetzt, dieselbe stabilisieren, so

[1]) Vgl. I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. (B) 11, 348. 1931.

dass eine Abstumpfung nicht eintritt oder wenigstens wesentlich verzögert wird. In Fig. 3 ist dies angedeutet.

Derartige Veränderungen der äusseren Begrenzung bei Zusatz von Atomen B, bei welchen Flächen mit grösserer Oberflächenenergie auf Kosten derjenigen mit kleinerer Oberflächenenergie verschwinden, können aber, wie man leicht einsehen kann, nur während eines Auflösungsvorgangs entstehen[1]). Denn die Auflösung eines Mischkristalls AB wird nämlich immer dann eine Verzögerung erleiden, wenn im Verlauf des Abbaues Atome B an den Ecken erscheinen (Fig. 3).

Man sieht unmittelbar ein, dass solche Veränderungen für unseren Fall die Folge haben können, dass der Elektronenübertritt aus dem

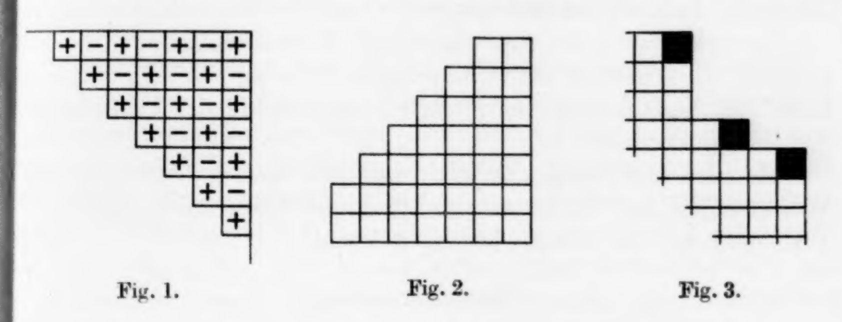


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Metall zu den Wasserstoffionen erschwert, dementsprechend die Wasserstoffüberspannung erhöht wird, indem die Zahl aktiver Stellen beträchtlich abnimmt.

Auf diese Weise kann man vielleicht einer Erklärung der Beobachtungen der Änderungen der Wasserstoffüberspannung in Mischkristallgebieten näherkommen. Im Einklang hiermit steht auch die Tatsache, dass die Überspannung in Mischkristallgebieten unter Umständen diejenige der reinen Komponente mit der grösseren Überspannung noch übertreffen kann. Weiter ist im Einklang mit den Annahmen, dass der scharfe Anstieg der Überspannung immer nur an der einen Seite des Phasendiagramms zu finden ist. Sind nämlich die Bindungen $A–A < A–B < B–B$, so wird die beschriebene Veränderung der Ecken nur bei A-reichen Mischkristallen, nicht bei B-reichen Mischkristallen stattfinden.

[1]) Freilich werden bei dieser Überlegung die adsorptiven Eigenschaften der neu entstandenen Eckplätze nicht berücksichtigt, welche auch verändert sein können.

Die beschriebene Veränderung der Oberfläche von Kristall *A* bei Zusatz von Metall *B* sollte, wie schon bemerkt wurde, dann auftreten, wenn der Kristall sich in Auflösung befindet.

Eine solche Auflösung findet nun bei den Versuchen RAEDERS tatsächlich statt. Die Versuche sind nämlich so angeordnet, dass während der ganzen Versuchszeit frische Schwefelsäure in den Kathodenraum eingeführt und nach Überströmen in den Anodenraum wieder weggeleitet wird. Es wird also plausibel, dass die Oberflächenstruktur der Kathode tatsächlich einer Auflösungsstruktur entspricht.

Die Ergebnisse der Überspannungsmessungen in Mischkristallgebieten bilden ein interessantes Beispiel der Katalysatorvergiftung, das mehr Aufmerksamkeit verdient.

Bemerkenswert ist, dass die durch Mischkristallgebiete hervorgerufene Veränderung der Überspannung bis zu 0·5 Volt betragen kann, also dieselbe Grössenordnung wie die individuellen Unterschiede der Metalle erreicht.

Es wäre nicht ausgeschlossen, dass eine weitere Verfolgung der Vorstellungen von STRANSKI wesentlich zur Frage der individuellen Überspannung der Metalle beitragen könnte.

Zusammenfassung.

Beobachtungen an der Wasserstoffüberspannung bei Legierungen lassen sich mit Hilfe von Annahmen erklären, welche von STRANSKI in Verbindung mit Kristallwachstumsvorgänge gemacht worden sind.

Herrn Prof. I. N. STRANSKI bin ich für seine liebenswürdige Kritik und Beratung zu grossem Dank verpflichtet. Auch dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. M. VOLMER, möchte ich meinen besten Dank aussprechen.

Berlin, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

Untersuchungen zur Zustandsgleichung des Wasserdampfes[1].

Von

F. Naumann.

(Aus dem Maschinenlaboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 12. 31.)

Einleitung. — Die Zustandsgleichung auf Grund von Werten der Enthalpie. — Die Zustandsgleichung auf Grund von Werten der spezifischen Wärme c_p. — Die Zustandsgleichung auf Grund von Werten der spezifischen Wärme c_v. — Ermittlung der willkürlichen Funktionen. — Zusammenfassung.

§ 1. Die neuere Entwicklung der Dampftechnik schreitet zu immer höheren Drucken und Temperaturen fort. Die verschiedenen Laboratorien sind auf dem Wege, dieser Entwicklung durch sehr genaue experimentelle Untersuchungen die nötigen thermischen Unterlagen zu geben. Alle Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen wurden erstmalig auf der Internationalen Wasserdampf-Konferenz in London vom Jahre 1929 in den sogenannten Rahmentafeln[2]) mit Toleranzen festgelegt. Diese Rahmentafeln wurden dann während der Tagung der Weltkraft-Konferenz in Berlin 1930 überprüft[3]).

Die einzelnen Zahlenwerte dieser Tafeln lassen zweifellos das Verlangen nach einer formelmässigen Zusammenfassung und Überbrückung mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen aufkommen. Von der vorliegenden Arbeit, welche sich ausschliesslich auf den Münchener Messungen der spezifischen Wärme des Wasserdampfes[4]) bis 200 kg/cm² und den Rahmentafeln aufbaut, kann nicht erwartet werden, dass sie eine endgültige Zustandsgleichung des Wasserdampfes entwickelt. Es sollen vielmehr auf empirischer Grundlage ganz zwanglos auch in bezug auf die Form der zu wählenden Gleichung, aus der sich dann alle Werte der Rahmentafeln möglichst innerhalb der Toleranzen bequem errechnen lassen sollen, verschiedene Ansätze auf ihre praktische Brauchbarkeit untersucht werden. Die zu wählenden empirischen Ansätze sollen möglichst einfach sein und wenig Konstanten enthalten.

---

[1]) Vorgetragen auf der Wärme-Tagung Karlsruhe 1930. [2]) M. Jakob, Z. V. D. I. **73**, 1857. 1929. [3]) Z. V. D. I. **75**, 188. 1931. [4]) Knoblauch und We. Koch, Z. V. D. I. **72**, 1739. 1928.

Es wurde zunächst die technisch wichtige Form der Zustandsgleichung

$$v=f(p,\ T)$$

untersucht, und die im folgenden nur kurz angegebenen Wege zur Ermittlung von empirischen Ansätzen eingeschlagen, um dann ausführlicher auf die physikalische Form der Zustandsgleichung

$$p=f(v,\ T)$$

einzugehen.

§ 2. Da die bisherigen Ansätze für c_p im kritischen Punkt bei den abgeleiteten calorischen und thermischen Grössen zu Widersprüchen führen (Enthalpie unendlich gross), wurde zunächst von der Enthalpie i ausgegangen. Es konnte mit Hilfe eines von Havlíček[1]) auf Grund seiner Messungen gezeichneten i—T-Diagramms für die i-Isobaren ein einfacher Ansatz gefunden werden, welcher auch die kritische Isobare gut wiedergibt.

Um die Tragfähigkeit dieser Gleichung genauer zu prüfen, wurde aus dem Ansatz für i thermodynamisch die c_p-Gleichung abgeleitet, und diese an den Münchener c_p-Messungen[2]) geprüft. Es ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung mit allen Werten.

Die thermodynamische Weiterbehandlung dieser c_p-Gleichung zur Zustandsgleichung bereitete zwar keine Schwierigkeiten, doch erschien das Endergebnis viel zu lang und für praktische rechnerische Zwecke sehr unbequem.

Da die Zustandsgleichung noch für weitergehende Rechnungen Verwendung finden sollte, musste dieser Weg aufgegeben und nach anderen Ausgangsgleichungen gesucht werden.

§ 3. Es ist bekannt, dass sich die Differenzen $(c_p - c_{p_0})$ empirisch sehr gut als Hyperbeln darstellen lassen[3]). Dieses Verhalten konnte ebenfalls für die neuesten c_p-Isobaren nach Knoblauch und W. Koch[4]) festgestellt werden.

Dieses Ergebnis wurde nun wiederum thermodynamisch weiter verfolgt und auf den Wärmeinhalt und das Volumen kontrolliert. Es ergab sich auch hier im wesentlichen eine gute Übereinstimmung mit den Rahmentafeln. Die errechneten Werte lagen innerhalb der zugelassenen Toleranzen.

---

[1]) Havlíček, Mech. Engineering **51**, 123. 1929. Der Verfasser ist Herrn Prof. Havlíček für die freundliche Überlassung seines Originaldiagramms zu Dank verpflichtet. [2]) Loc. cit. und Z. V. D. I. **59**, 376. 1915. [3]) R. Plank, Z. V. D. I. **60**, 187. 1916. [4]) Knoblauch und W. Koch, loc. cit.

Die Zustandsgleichung lautet:

$$A \cdot v = -F_1 \cdot \ln(T - f_2) + F_2 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{T - f_2}{T}\right) + F_3 + A \cdot T \cdot \psi(p),$$

worin
$$F_2 = \frac{f_1'}{f_1^2}; \quad F_2 = \frac{(f_1 \cdot f_2)'}{(f_1 \cdot f_2)^2}; \quad F_3 = \frac{f_2'}{f_1 \cdot f_2} + \varphi'(p)$$

und
$$f_1 = -\frac{1}{7{\cdot}62 - \sqrt{58 + 12{\cdot}6\,p}}; \quad f_2 = 104\sqrt[4]{p} + 0{\cdot}000248\,p^2 + 231{\cdot}5;$$

$$\varphi(p) = 533{\cdot}3 - \sqrt{2330 + 491{\cdot}5\,p};$$

$$\psi(p) = \frac{1}{\frac{P}{R} + 3{\cdot}5\,p^{1{\cdot}625}}.$$

Die gestrichenen Grössen bedeuten die erste Ableitung der Druckfunktionen.

Es soll noch hervorgehoben werden, dass die durch die Integrationen entstehenden willkürlichen Funktionen jedesmal eine starke Druckabhängigkeit zeigten und hierfür auch empirische Ansätze gefunden werden mussten.

Aber auch dieser Weg zeigte, dass trotz einfacher Ansätze die Zustandsgleichung wieder recht kompliziert ausfiel und letztlich nur noch in tabellarischer Form zu handhaben war. Bei allen mathematisch-thermodynamischen Rechnungen möchte man aber eine leicht handliche und übersichtliche Form der Zustandsgleichung zur Verfügung haben. Für diese sind Gleichungen mit einzelnen Summanden (Reihenform) sehr angenehm. Diese Gründe waren wohl auch massgebend bei der Aufstellung von Zustandsgleichungen für niedere Drucke (MOLLIER, CALLENDAR, EICHELBERG). Da es im allgemeinen gut gelingt, für die calorischen Grössen einfache geschlossene Ausdrücke zu finden, wäre es für die Zustandsgleichung von Vorteil, diese so auszubilden, dass eine bequeme Reihenentwicklung nach Potenzen von P oder T gelingt. Letzterer Gedanke scheitert aber bei höheren Drucken an der starken Veränderlichkeit der calorischen Grössen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ($c_{p\,Kr} = \infty$!).

§ 4. Wir kommen nun zur physikalischen Form der Zustandsgleichung

$$p = f(v, T).$$

Da die spezifische Wärme c_v als Funktion vom spez. Gewicht γ eine weit schwächere Veränderlichkeit als c_p vom Druck zeigt ($c_{v\,Kr}$ endlich!), und sich deshalb auch empirisch leichter durch Potenzansätze approximieren lässt, soll dieser Weg im folgenden weiter untersucht werden.

Auch mit Rücksicht auf eine Diskussion vorhandener physikalischer Zustandsgleichen nach Art der VAN DER WAALSschen schien eine derartige Untersuchung, die von calorischen Grössen ausgeht, nicht uninteressant. Es wurde deshalb die Zustandsgleichung aus § 3 dazu benutzt, um aus ihr mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung

$$c_p - c_v = -\frac{A T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

c_v-Werte zu errechnen; eine Aufgabe, die deutlich genug erkennen liess, wie ausserordentlich mühsam die rechnerische Handhabung dieser Gleichung durch thermodynamische Operationen geworden war. Die

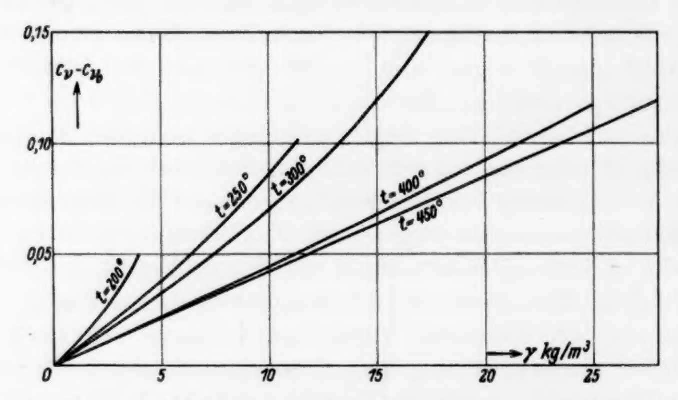


Fig. 1. Spezifische Wärme c_v des H_2O-Dampfes als Funktion der Dichte bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 1 stellt das Ergebnis dieser sehr umständlichen Rechnungen, die tabellarisch ausgeführt wurden, dar. Die Werte für niedere Drucke stimmen gut mit den von EICHELBERG[1]) berechneten überein. Schliesslich wurden die $(c_v - c_{v_0})$-Werte in einem Diagramm in Abhängigkeit vom spez. Gewicht $\gamma = \frac{1}{v}$ zusammengetragen (Fig. 1). Wie ersichtlich, haben die Kurven anfänglich, namentlich bei höheren Temperaturen, einen geradlinigen Verlauf. Im allgemeinen zeigen sie ferner eine viel geringere Veränderlichkeit mit dem spez. Gewicht, als es bei der spezifischen Wärme c_p mit dem Druck der Fall ist.

1) EICHELBERG, Forsch.-Arb. d. V. D. I., Heft 220, S. 16.

Tabelle 1. **Spezifische Wärme c_v als Funktion von Druck und Temperatur.**

t^0 C	p kg/cm²						
	0	5	10	25	50	100	150
200	0·353	0·377	0·420				
250	0·359	0·373	0·388	0·459			
300	0·366	—	0·387	0·436	0·579		
400	0·378	0·386	0·392	0·416	0·458	0·561	0·750
450	0·385	—	0·398	0·421	0·455	0·514	0·610

Es sollen nun zunächst die bekanntesten physikalischen Zustandsgleichungen an Hand dieser Kurven diskutiert werden. Aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R \cdot T$$

ergibt sich

$$c_v - c_{v_0} = A \cdot T \cdot a'' \cdot \gamma .$$

Bei konstantem a wird also $c_v - c_{v_0} = 0$, was der Erfahrung widerspricht. Bei temperaturabhängigem Attraktionsglied ergibt sich jedoch bei geringen Dichten und hohen Temperaturen eine sehr brauchbare Gleichung für die spezifische Wärme c_v, weil dann $c_v - c_{v_0}$ linear mit dem spez. Gewicht wächst (Fig. 1).

Die Zustandsgleichung von Clausius lautet:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{T(v + c)^2}$$

und es wird

$$c_v - c_{v_0} = \frac{2 \cdot A \cdot a}{T^2(v + c)} = \frac{2 \cdot A \cdot a \cdot \gamma}{T^2(1 + c \cdot \gamma)} .$$

Diese Gleichung ergibt für die Isothermen der Fig. 1 eine entgegengesetzte Krümmung und steht daher mit der Erfahrung im Widerspruch.

Es zeigte sich nun, dass sich die Isothermen nach Fig. 1 sehr gut durch einen Ansatz

$$c_v - c_{v_0} = a_1 \cdot \gamma + b_1 \cdot \gamma^2 + c_1 \cdot \gamma^3 + \cdots \tag{1}$$

approximieren liessen, wobei a_1, b_1, c_1 usw. als Temperaturfunktionen aufzufassen sind, die in der Form

$$a = \alpha_0 \cdot T + \beta_0 \cdot T^2 + \gamma_0 \cdot T^3 + \cdots$$

$$b = \alpha_1 \cdot T + \beta_1 \cdot T^2 + \gamma_1 \cdot T^3 + \cdots$$

$$c = \alpha_2 \cdot T + \beta_2 \cdot T^2 + \gamma_2 \cdot T^3 + \cdots$$

festgelegt werden könnten, so dass letzten Endes durch dieses Verfahren sehr viele Konstanten in die Gleichung eingehen.

Um dies zu vermeiden, wurde zunächst angenommen, die Reihe (1) lasse sich in dem geschlossenen Ausdruck

$$c_v - c_{v_0} = m(e^{n\cdot\gamma} - 1) \tag{1a}$$

zusammenfassen, wobei jetzt in m und n die Temperaturabhängigkeit zu suchen ist. Es zeigte sich in der Tat, dass durch den geschlossenen Ausdruck (1a) das ganze System der c_v-Werte nach Tabelle 1 als Funktion von γ und T sehr gut wiedergegeben werden konnte.

Mit $m = K_1 \cdot T^6$ und $n = \frac{K_2}{T^8}$ liess sich die Funktion durch nur zwei Konstanten festlegen.

Für alle weiteren thermodynamischen Rechnungen wird man den Ausdruck (1a) in die Reihe

$$c_v - c_{v_0} = K_1 \cdot T^6 \left[\left(\frac{K_2}{T^8}\right)^1 \cdot \frac{\gamma^1}{1!} + \left(\frac{K_2}{T^8}\right)^2 \cdot \frac{\gamma^2}{2!} + \cdots\right]$$

auflösen. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} c_v - c_{v_0} &= \frac{K_1 \cdot K_2}{T^\nu} \cdot \frac{\gamma}{1!} + \frac{K_1 \cdot K_2^2}{T^{5\nu}} \cdot \frac{\gamma^2}{2!} + \frac{K_1 \cdot K_2^3}{T^{9\nu}} \cdot \frac{\gamma^3}{3!} \\ &+ \frac{K_1 \cdot K_2^4}{T^{13\nu}} \cdot \frac{\gamma^4}{4!} + \cdots + \frac{K_1 \cdot K_2^x}{T^{\nu+(x-1)4\nu}} \cdot \frac{\gamma^x}{x!} \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

wobei $\nu = 2$ ist.

Diese Reihe ergibt die Zustandsgleichung

$$p + f_1(T)\cdot\gamma^2 + f_2(T)\cdot\gamma^3 + f_3(T)\cdot\gamma^4 + \cdots = T\eta(\gamma) + \xi_0(\gamma)\cdots, \tag{I}$$

wobei

$$f_1(T) = \frac{1}{0!}\,\frac{K_1 \cdot K_2^1}{A \cdot 1 \cdot \nu \cdot (\nu - 1)T^{\nu-1}},$$

$$f_2(T) = \frac{1}{1!}\,\frac{K_1 \cdot K_2^2}{A \cdot 5 \cdot \nu(5\nu - 1)T^{5\nu-1}},$$

$$f_3(T) = \frac{1}{2!}\,\frac{K_1 \cdot K_2^3}{A \cdot 9 \cdot \nu(9\nu - 1)T^{9\nu-1}}$$

ist. Mit $K_1 = \frac{1}{2{\cdot}02 \cdot 10^{17}}$ und $K_2 = 3{\cdot}78 \cdot 10^{20}$ nimmt die Zustandsgleichung zahlenmässig die Form an:

$$p + \frac{400 \cdot 10^3}{T^1}\cdot\gamma^2 + \frac{336 \cdot 10^{22}}{T^9}\cdot\gamma^3 + \frac{168{\cdot}5 \cdot 10^{42}}{T^{17}}\cdot\gamma^4 + \cdots = T\cdot\eta(\gamma) + \xi_0(\gamma). \tag{Ia}$$

§ 5. Es handelt sich jetzt noch darum, die Funktionen $\xi_0(\gamma)$ und $\eta(\gamma)$ zu untersuchen. Da es nicht gelang, die Gleichung (I) dazu selbst zu verwenden, mussten die beiden willkürlichen Funktionen gesondert

untersucht werden. Man hat mit v und T als unabhängigen Veränderlichen

$$u - u_0 = \int c_v \cdot dT + \xi\left(\frac{1}{\gamma}\right)$$

$$A\left(\frac{p}{T}\right) = \int \frac{\partial T}{T^2} \int \left(\frac{\partial c_v}{\partial (1/\gamma)}\right)_T dT - \frac{\xi'(1/\gamma)}{T} + \eta\left(\frac{1}{\gamma}\right) \cdots \qquad \text{(Ib)}$$

Man kann nun an Hand von Messungen die Funktionen $\xi\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ und $\eta\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ einzeln studieren.

Es ergibt sich zunächst gemäss (1b)

$$u - u_0 = -\frac{K_1 \cdot K_2}{T} \cdot \frac{\gamma}{1!} - \frac{K_1 \cdot K_2^2}{9\,T^9} \cdot \frac{\gamma^2}{2!} - \frac{K_1 \cdot K_2^3}{17 \cdot T^{17}} \cdot \frac{\gamma^3}{3!} - \cdots + \xi(\gamma)$$

oder zahlenmässig

$$u = 0{\cdot}000065\,T^2 + 0{\cdot}2913\,T - \frac{1{\cdot}87 \cdot 10^3}{T} \cdot \gamma - \frac{3{\cdot}94 \cdot 10^{22}}{T^9} \cdot \gamma^2$$
$$- \frac{2{\cdot}62 \cdot 10^{42}}{T^{17}} \cdot \gamma^3 - \cdots + \xi(\gamma).$$

Andererseits hat man

$$u_R = i_R - A\,(P \cdot v)_R,$$

wobei mit Index R die Werte aus der Rahmentafel bezeichnet werden sollen. Es ergab sich aus dem Vergleich beider Werte für die willkürliche Funktion der Ausdruck

$$(\gamma) = 1{\cdot}98\,\gamma + 483{\cdot}7. \qquad (2)$$

Die Übereinstimmung ist aus Fig. 2 und Tabelle 2 ersichtlich.

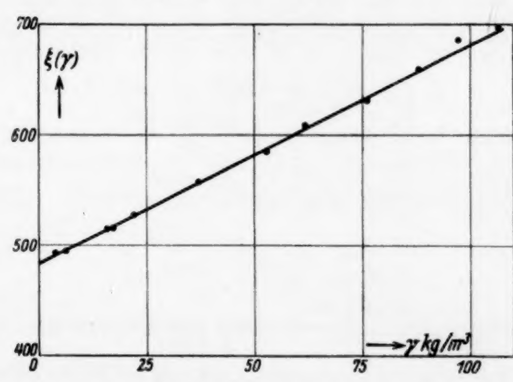


Fig. 2. Verhalten der Funktion $\xi(\gamma)$ bei verschiedenen Dichten und Temperaturen.

Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Funktion $\eta(\gamma)$, die aus der Zustandsgleichung (Ib)

$$\frac{p}{T} - 845\,\frac{\gamma^2}{T} + 400 \cdot 10^3\,\frac{\gamma^2}{T^2} + 336 \cdot 10^{22} \cdot \frac{\gamma^3}{T^{10}} + \cdots = \eta(\gamma)$$

Tabelle 2.

Innere Energie u als Funktion von Druck und Temperatur.

t^0 C	p = kg/cm²								Bemerkungen
	1	5	10	25	50	100	150	200	
100	598·8								Rahmentafel
	599·5								Berechnet
200	635·7	631·9	626·9						Rahmentafel
	634·8	632·8	626·2						Berechnet
300	672·3	670·1	667·9	660·8	646·1				Rahmentafel
	671·0	669·1	666·5	658·7	643·8				Berechnet
400	709·4	708·1	706·7	702·9	694·6	678·2	656·9	627·7 [1])	Rahmentafel
	708·3	706·4	705·1	701·1	693·9	677·2	653·8	617·4	Berechnet
450	727·9	727·5	726·0	722·7	718·0	704·8	690·9	674·5	Rahmentafel
	727·1	726·8	725·9	723·2	718·4	706·9	693·7	676·9	Berechnet
500	747·6	746·6	745·7	744·2	740·0	731·3	723·0	713·0	Rahmentafel
	746·8	746·3	745·7	743·8	740·8	733·7	725·5	716·2	Berechnet

und den Werten der Rahmentafel zu

$$\eta(\gamma) = R \cdot \gamma - (0{\cdot}566 \cdot \gamma^2 - 0{\cdot}00044 \cdot \gamma^3) = R \cdot \gamma - H$$

gefunden wurde.

Es liessen sich aus den Volumenwerten der Rahmentafel sämtliche Drucke von $p = 1$ bis $p = 200$ kg/cm² damit befriedigend genau errechnen, wie es die folgenden beiden Zahlenbeispiele zeigen:

1. $\gamma = 97{\cdot}4$; $p = 200$; $t = 400^0$ C.

$$+R \cdot \gamma = +4585 \qquad -\frac{400 \cdot 10^3 \gamma^2}{T^2} = -8380$$

$$+\frac{845 \cdot \gamma^2}{T} = +11900 \qquad -\frac{336 \cdot 10^{22} \cdot \gamma^3}{T^{10}} = -163$$

$$-\frac{186{\cdot}5 \cdot 10^{42} \cdot \gamma^4}{T^{18}} = -21$$

$$+16485 \qquad -8564$$

$$+7921$$

$$-H = -4950$$

$$\frac{P}{T} = 2971; \quad \left(\frac{P}{T}\right)_R = 2975.$$

[1]) In den Rahmentafeln des Aufsatzes von JAKOB (loc. cit.) steht hier für $i = 676$, während MOLLIER in seinen Tafeln 667·0 angibt. Für u ergibt sich mit dem letzten Wert 618·0, was mit dem berechneten Wert gut übereinstimmt.

2. $\gamma = 3{\cdot}8;\ p = 10;\ t = 300^{\circ}$ **C.**

$$+\ R\cdot\gamma = +\ 179{\cdot}00 \qquad -\frac{400\cdot 10^{3}\cdot\gamma^{2}}{T^{2}} = -\ 17{\cdot}60$$

$$+\frac{845\cdot\gamma^{2}}{T} = +\ 21{\cdot}25 \qquad -\frac{336\cdot 10^{22}\cdot\gamma^{3}}{T^{10}} = -\ 0{\cdot}05$$

$$+\ 200{\cdot}25 \qquad -\ 17{\cdot}65$$

$$+\ 182{\cdot}60$$

$$-H = -\ 8{\cdot}15$$

$$\frac{P}{T} = 174{\cdot}45; \quad \left(\frac{P}{T}\right)_{R} = 174{\cdot}50.$$

Wie ersichtlich, braucht man für höhere Drucke Glieder bis zur vierten Potenz in der Dichte, bei niederen dagegen nur solche mit der zweiten Potenz. Ferner ist festzustellen, dass die Funktion $\eta(\gamma)$ zahlenmässig sehr stark an dem Gesamtergebnis beteiligt und deshalb eine Vernachlässigung derselben nicht möglich ist; auch weicht sie von dem Wert $R\cdot\gamma$ beträchtlich ab[1]).

Die endgültige Fassung der Zustandsgleichung wäre demnach

$$p\cdot v = \left[R - \frac{0{\cdot}566}{v} + \frac{0{\cdot}00044}{v^{2}}\right]\cdot T + \frac{845}{v} - \frac{400\cdot 103}{v\cdot T} - \frac{336\cdot 10^{22}}{v^{2}\cdot T^{9}}$$

oder in der VAN DER WAALSschen Schreibweise

$$\left(p - \frac{\alpha_{K}}{v^{2}} + \frac{A_{K}}{v^{2}\cdot T} + \frac{B_{K}}{v^{3}\cdot T^{9}} + \cdots\right)\cdot v = \left(R + \frac{a_{K}}{v} + \frac{b_{K}}{v^{2}} + \cdots\right)\cdot T.$$

In dieser Form bekommt die Gleichung rein äusserlich eine gewisse Ähnlichkeit mit einer von H. A. LORENTZ[2]) angegebenen, die lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^{2}}\right)\cdot v = R\cdot T\left(1 + \frac{b}{v}\right).$$

Da nun zahlenmässig a_{K} klein gegen A_{K} ist, wird man dieses Glied für sehr geringe Dichten vernachlässigen können, so dass sich damit die Gleichung auf die Form

$$\left(p - \frac{\alpha_{K}}{v^{2}} + \frac{A_{K}}{v^{2}\cdot T}\right)\cdot v = R\cdot T$$

bringen lässt, die bis auf das nicht zu vernachlässigende Glied $\frac{\alpha_{K}}{v}$ die BERTHELOTsche Gleichung ist.

Rein äusserlich betrachtet hat die Zustandsgleichung in der Form

$$p\cdot v = R\cdot T + \frac{f_{1}(T)}{v} + \frac{f_{2}(T)}{v^{2}} + \frac{f_{3}(T)}{v^{3}} + \cdots$$

---

1) Vgl. hierüber auch LANDSBERG, Z. ges. Kälte-Industrie **1924**, 108. 2) H. A. LORENTZ in CHWOLSON, Lehrbuch der Physik, Bd. III, 2, S. 336, Braunschweig 1923.

Ähnlichkeit mit der von Kamerlingh-Onnes vorgeschlagenen Reihe. Die Temperaturkoeffizienten nehmen bei dieser Anordnung die Formen

$$f_1(T) = a_K + a_K \cdot T - \frac{A_K}{T^1},$$

$$f_2(T) = \qquad b_K \cdot T - \frac{B_K}{T^9},$$

$$f_3(T) = \qquad - \frac{C_K}{T^{17}}$$

an. Die Onnessche Gleichung verwendet von der dritten Potenz an nur ungerade Exponenten für v, während bei unserer Gleichung sämtliche Glieder der Zahlenreihe stehen.

Umgekehrt wird man nun behaupten können, dass, ausgehend von einer Zustandsgleichung in der eben beschriebenen Form, sich eine brauchbare Form für die calorischen Grössen ergeben wird. Es müsste auf Grund sehr genauer Volumenmessungen versucht werden, einmal diesen Schritt zu wagen. Auf diese Weise kann die umständliche empirische Erfassung der willkürlichen Integrationsfunktionen $\xi(\gamma)$ und $\eta(\gamma)$ umgangen werden.

§ 6. Zusammenfassend ergibt sich, dass die physikalische Form der Zustandsgleichung $p=f(v, T)$ für grössere Druck- und Temperaturintervalle auch bei empirischen Betrachtungen durchaus bemerkenswerte Ergebnisse zu liefern vermag. Die Möglichkeit für c_v einen einfachen geschlossenen Ausdruck mit wenigen Konstanten zu finden, der sich für alle weiteren Operationen in eine bequeme und schnell konvergierende Reihe entwickeln lässt, soll hier nochmals besonders hervorgehoben werden. Auch scheint man bei dieser Behandlungsweise auf einfache Integrationsfunktionen zu kommen.

Das Gebiet in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes, das beim Wasserdampf heute noch nicht als vollständig erforscht gelten kann, wurde bei den vorliegenden Betrachtungen ausser acht gelassen.

Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden. I[1]).

Von

Béla v. Lengyel.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 11. 31.)

Das Potential des Quarzglases gegen eine Reihe von wässerigen Elektrolytlösungen wurde gemessen. Es konnte festgestellt werden, dass von einer gewissen minimalen Konzentration an die betreffende Metallelektrodenfunktion sich ausbildet. Für diese charakteristische Konzentration ist die Wertigkeit des Kations massgebend. Die Verhältnisse werden durch das Anion sowie durch die Anwesenheit eines Nichtelektrolyts nicht modifiziert. Das gemessene Potential wird mit dem ζ-Potential verglichen; aus diesem Vergleich ergibt sich ein Bild für den Mechanismus der Potentialbildung.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich über Versuche berichtet, welche es ermöglichten, die elektromotorische Tätigkeit reiner Quarzglasoberflächen gegen wässerige Elektrolytlösungen näher kennenzulernen. Als Folge der mitgeteilten Versuchsergebnisse konnte angenommen werden, dass die Ausbildung der experimentell gefundenen Metallelektrodenfunktion durch eine Ionenadsorption an der Quarzoberfläche zustande kommt.

Über die Natur dieser Adsorption konnte wegen der Kompliziertheit des Phänomens einstweilen nichts gesagt werden. Will man die bei der Potentialbildung massgebenden Vorgänge näher erforschen, so ist vor allem ein Nebeneinanderstellen des elektromotorischen und elektrokinetischen Verhaltens aussichtsvoll. Man kann ferner jene Erscheinungen in den Kreis der Betrachtungen ziehen, welche, wie etwa die Eigenschaften der Hydrathülle und der sogenannten Haftfähigkeit irgendeinen Aufschluss über die Feinstruktur der Übergangszone zwischen den beiden Phasen geben können.

Abgesehen von diesen Fragen ist eine weitere Untersuchung der elektromotorischen Tätigkeit selbst von Interesse. Ist nämlich das gemessene Potential ein Adsorptionspotential, so kann sein Zustandekommen keineswegs auf die Einwirkung spezieller Ionen beschränkt

---

[1]) Die in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn T. MÁTRAI durchgeführt. [2]) B. v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931.

sein; es muss vielmehr ganz allgemeinen Charakters sein und in erster Linie von der Ladung der Ionen abhängen. Man hat also zu erwarten, dass die Verwendung verschiedenster Elektrolyte zur Ausbildung einer Elektrodenfunktion führen wird; der Charakter dieser Funktion wird durch das Vorzeichen der Ladung des adsorbierten Ions, wohl aber auch durch die Wertigkeit desselben gegeben. Weitere individuelle Unterschiede der Ionen werden neben den erwähnten „ladungsbedingten“ Eigenschaften eine mehr sekundäre Rolle spielen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt, in welchen das Potential des Quarzes gegenüber wässerigen Lösungen verschiedener ein-, zwei- und dreiwertiger Salze bestimmt wurde. Im folgenden sollen die Ergebnisse mitgeteilt und die daraus ableitbaren Folgerungen besprochen werden.

Versuchsergebnisse.

Die Messung wurde mit Hilfe einer Methode durchgeführt, welche in der schon erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben wurde. Infolgedessen erscheint es als überflüssig, auf dieselbe nochmals zurückzukommen. Es sei nur erwähnt, dass wir das p_H der zur Messung kommenden Salzlösungen stets kontrollierten und nur Lösungen von demselben p_H verwendeten. Dieses Verfahren ist dadurch begründet, dass im allgemeinen ein Einfluss des p_H auf das Potential auch im Falle von Salzlösungen zu erwarten ist[1]). Es liegt in der Natur der Sache, dass geringe Schwankungen im p_H wässeriger Salzlösungen nicht zu vermeiden sind, diese machen aber nicht mehr als etwa 0·3 Einheiten um das p_H des destillierten Wassers (etwa 5·4) aus.

Die Messung der Konzentrationsreihen geschah in dem schon mitgeteilten Sinne, doch schalteten wir zwecks weiterer Kontrolle der Zuverlässigkeit Bestimmungen einzelner benachbarter Konzentrationsintervalle ein. Wir fanden, dass die EMK-Werte für das Intervall 0·001 bis 1·0 norm. mit der Summe derjenigen für 0·001 bis 0·01 und 0·01 bis 0·1 und 0·1 bis 1·0 norm. praktisch übereinstimmen. Auch haben wir Messungen in der entgegengesetzten Richtung, d. h. von konzentrierten nach verdünnten Lösungen durchgeführt, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die dadurch verursachte grössere Konzentrationsänderung einem Effekt entspricht, der noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Die auf diese Weise erhaltenen Messpunkte standen mit den übrigen in guter Übereinstimmung.

Im Gebiet der sehr verdünnten Lösungen und Wasser liess sich die Reproduzierbarkeit leider nicht in dem erwünschten Masse steigern. Beim Wasser wirkt ausser der Unsicherheit des p_H wahrscheinlich auch die unvermeidliche Verunreinigung durch KCl störend, welche infolge Diffusion aus der Lösung der Vergleichselektrode (3·5 norm. KCl) zustande kommt. Es ist ferner möglich, dass die Austausch- bzw. Adsorptionsvorgänge im hochverdünnten Gebiet einer Zeit bedürfen, welche schon ausserhalb der Beobachtungsgrenze (einige Minuten, vgl. die frühere Mitteilung)

---

[1]) Vgl. hierzu B. v. Lengyel, Z. physikal. Ch. (A) 154, 371. 1931.

liegt. Alle diese ungünstigen Einflüsse haben zur Folge, dass man mit einer Schwankung der einzelnen Messpunkte zu rechnen hat; der mittlere Fehler derselben kann im Durchschnitt mit ±4 Millivolt angegeben werden.

Der zur Messung kommende Quarzkolben wurde vor allem auf die *H*-Funktion geprüft. Die Kurve der Säure-Alkalikette wurde in üblicher Weise aufgenommen. Es zeigte sich dabei, dass der Verlauf der Kurve praktisch mit demjenigen identisch ist, welcher schon früher an anderen Kolben gefunden und mitgeteilt wurde. Dann gingen wir zur Messung der verschiedenen Salzketten über.

Alkalichloride. Es wurden *LiCl*, *NaCl* und *KCl* untersucht. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, entsprechen die Resultate dem schon früher gefundenen Verhalten. Die EMK-Werte sind mit dem Wert des Diffusionspotentials korrigiert. Wie eine Berechnung nach der HENDERSONschen Formel zeigt, ergibt sich nur bei den 1·0 norm. Lösungen ein Diffusionspotential, dessen Wert die Fehlergrenze erreicht. Diese Korrektur wird im Intervall 0·1 bis 1·0 norm. auch in den weiter unten folgenden Tabellen angebracht. Die Werte H_2O bis 0·001 norm. Lösung sind weniger genau, doch zeigen sie entschieden, dass das Potential im reinen Wasser von dem in 0·001 norm. Lösung nur unwesentlich abweicht.

Tabelle 1.

Konzentration	Millivolt		
	LiCl	*NaCl*	*KCl*
0·1 bis 1·0	40	42	45
0·01 „ 0·1	27	37	37
0·001 „ 0·01	13	21	28
H_2O „ 0·001	(16)	(16)	(16)

Erdalkalichloride. Zur Untersuchung kamen: $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$[1]). Die Messung war durchaus gut ausführbar und ergab das in Tabelle 2 zusammengestellte Resultat. Aus diesen Zahlen ist zu entnehmen, dass die betreffende Metallelektrodenfunktion mit guter Annäherung ausgebildet erscheint. Individuelle Unterschiede sind kaum wahrzunehmen, da die Abweichungen in den EMK-Werten

[1]) In der schon erwähnten Arbeit (Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931) ist über einen Versuch mit $CaCl_2$ berichtet, laut welchem keine reproduzierbare Messung durchzuführen ist. Es hat sich später herausgestellt, dass die benutzte Lösung ein zu kleines, schlecht definiertes p_H ergab, wahrscheinlich wegen einer Verunreinigung durch $AlCl_3$. Die hier verwendeten Lösungen wurden aus einem besonders reinen $CaCl_2$-Präparat bereitet.

ungefähr an der Fehlergrenze liegen. In grosser Verdünnung verwischt sich die Elektrodenfunktion allmählich, doch hat es den Anschein, als ob in diesem Gebiet Änderungen in grösserem Masse vorhanden wären (*Ca*-Kette), als bei den betreffenden Alkalisalzen.

Tabelle 2.

Konzentration	Millivolt		
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
0·1 bis 1·0	24	29	28
0·01 „ 0·1	19	25	23
0·001 „ 0·01	17	22	19
H_2O „ 0·001	(33)	(14)	(19)

Chloride der Erdmetalle. Die Untersuchung dieser Gruppe ist von besonderem Interesse. Die Sammlung eines ausführlichen experimentellen Materials ist leider dadurch stark begrenzt, dass diese Salze meistens hydrolysieren und die Hydrolysenprodukte, insbesondere die beträchtliche Änderung des p_H mit der Konzentration auf das Potential störend wirken kann. Das einzige in Betracht kommende Salz, dessen Lösungen im ganzen Gebiet das p_H des destillierten Wassers zeigten, war $LaCl_3$. Nebst diesem wurde noch $AlCl_3$ gemessen; die Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sieht man zunächst

Tabelle 3.

Konzentration	Millivolt	
	$AlCl_3$	$LaCl_3$
0·1 bis 1·0	—	17
0·01 „ 0·1	22	16
0·001 „ 0·01	28	16
0·0001 „ 0·001	18	—
H_2O „ 0·001	(52)	(40)

vom $AlCl_3$ ab, so zeigt sich, dass der Quarz sich bis in eine recht verdünnte Region als vollkommen ausgebildete *La*-Elektrode verhält. Dass in einem sehr verdünnten, der Messung schwer zugänglichen Gebiet eine *La*-Adsorption in der Ausbildung des Potentials noch eine Rolle spielt, wird durch die verhältnismässig grosse Änderung 0·001 norm. H_2O angezeigt. Verschieden verhält sich *Al*. In diesem Falle muss aber darauf hingewiesen werden, dass das p_H einer 0·1 norm. $AlCl_3$-Lösung etwa um 3·5 liegt und sich mit der Verdünnung stufenweise bis ungefähr 5·4 (destilliertes Wasser) erhöht. Es ist möglich,

dass die *Al*- und *H*-Effekte, welche in demselben Sinne wirken, sich superponieren und dadurch der Gang der *Al*-Elektrode gefälscht wird. Eine Trennung der beiden Effekte an Hand der experimentellen *H*-Kurve wäre kaum mehr als eine Spekulation.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, dass nach Messung mit dreiwertigen Salzen die Oberfläche sich äusserst schwer regenerieren liess. Wir gelangten mit anderen Salzen nur dann zu reproduzierbaren Resultaten, wenn der Kolben längere Zeit in einer Lösung von KCl stand. Auf diese Umstände und auf die Art der „Reinigung" hat schon v. BUZÁGH hingewiesen[1]).

Salze mit verschiedenem Anion. Aus den bisher mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, dass der Quarz sich immer als eine Elektrode des Kations verhält. Dies ist aus der Richtung der Potentialänderung mit der Konzentration leicht zu entnehmen und ist infolge des sauren Charakters des Quarzes von vornherein zu erwarten. Es ist aber möglich, dass — besonders in konzentrierteren Lösungen — an der Potentialbildung gewissermassen auch die Anionen teilnehmen, indem sie ebenfalls adsorbiert werden können und dadurch die Elektrodenfunktion modifizieren. Um den Einfluss des Anions experimentell zu untersuchen, wurden Versuche mit Salzen desselben Kations, aber mit verschiedenem Anion angestellt; das Ergebnis ist in Tabelle 4 enthalten. Man entnimmt aus dieser Tabelle, dass das Anion keinen, oder mindestens keinen wesentlichen Einfluss auf das Potential ausübt; im grossen und ganzen liegen sämtliche Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen um die Fehlergrenze.

Tabelle 4.

Konzentration	Millivolt			
	KCl	KBr	KNO_3	K_2SO_4
0·1 bis 1·0	45	42	42	33
0·01 „ 0·1	37	41	41	39
0·001 „ 0·01	28	33	30	27
H_2O „ 0·001	(16)	(15)	(15)	(24)

Nichtelektrolyte. Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, in welchen wir den Einfluss einiger Nichtelektrolyte auf das Potential untersuchten. Es kamen Carbamid und Äthylalkohol zur Verwendung. Die Wirkung dieser Stoffe ist deshalb von Interesse,

[1]) A. v. BUZÁGH, Koll. Z. 51, 106. 1930.

da wir wissen, dass Verbindungen, wie besonders die stark kapillaraktiven Alkohole, schon in geringer Konzentration die Struktur der Doppelschicht beeinflussen. Ein solcher Einfluss konnte mit den Methoden der Elektrokinese in vielen Fällen experimentell festgestellt werden; auch wurde gefunden, dass ein Zusatz solcher Stoffe das NERNSTsche Potential nicht ändert, übereinstimmend mit der theoretischen Erwartung.

Die Messung mit Carbamid und Äthylalkohol wurde in der üblichen Weise durchgeführt, die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Es muss bemerkt werden, dass die Messung mit einem grösseren Fehler behaftet ist, wahrscheinlich aus Gründen, die sich auch im Falle des reinen Wassers geltend machen. Die Angaben der Tabelle 5 zeigen, dass Nichtelektrolyte das Phasengrenzpotential nicht beeinflussen.

Tabelle 5.

Konzentration	Millivolt	
	Carbamid	Äthylalkohol
0'1 bis 1'0	5	−13
0'01 „ 0'1	3	0
0'001 „ 0'01	3	2
H_2O „ 0'001	0	0

Theoretische Bemerkungen.

Das bisher vorliegende Versuchsmaterial[1]) über das elektromotorische Verhalten des Quarzglases zeigt entschieden, dass es sich hier um gut definierte, charakteristische Potentiale handelt, welche mit der Änderung der Konzentration in hohem Masse variieren. Es erhebt sich somit die Frage nach dem Ursprung und nach der näheren Natur dieses Potentials. Die direkte Beantwortung der Frage wird dadurch erschwert, dass das Quarzglas ausgesprochene dielektrische Eigenschaften besitzt; infolge dieses Umstands reichen die für elektrisch leitende Systeme entwickelten Begriffe und Definitionen nicht mehr

[1]) In neuerer Zeit sind von K. LARK-HOROVITZ zwei Vorberichte erschienen, in welchen der Autor angibt, dass er Phasengrenzkräfte an dem System Quarz | wässerige Lösung gemessen habe. Seine Resultate stehen mit meinen schon mitgeteilten Ergebnissen in guter qualitativer Übereinstimmung (Naturw. **19**, **397**. **1931**, Nature **127**, 440. **1931**, sowie freundliche briefliche Mitteilung). Über die verwendete Methode und Zahlenwerte fehlen jedoch bis jetzt nähere Angaben.

aus, unser System einer gewöhnlichen thermodynamischen Behandlungsweise zu unterziehen.

Es erscheint also begründet, zunächst eine kurze Betrachtung über den extremen Fall: ideal-dielektrische feste Phase | wässerige Elektrolytlösung einzuschalten. Wir wollen uns hierbei, soweit es notwendig ist, der in der neueren Literatur entwickelten Phänomenologie und Bezeichnungsweisen anpassen.

Unter „Elektrode" versteht man bekanntlich[1]) ein Zweiphasensystem, in welchem Ionen irgendwelcher Art in endlicher Konzentration verteilt vorkommen. Die Bedingung für das elektrisch-thermodynamische Gleichgewicht kann durch die Gleichsetzung des elektrochemischen Potentials der betreffenden Ionensorte in den beiden Phasen ausgedrückt werden (${}_{\rm I}\eta_i = {}_{\rm II}\eta_i$), welche Grösse den rein chemischen und rein elektrischen Anteil des GIBBSschen „chemischen Potentials"[2]) in zwei Summanden enthält:

$$ {}_{\rm I}\eta_i = {}_{\rm I}\mu_i + z_i F_{\rm I}\varphi. \tag{1} $$

Aus Gleichung (1) folgt unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung für die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Punkten der beiden Phasen:

$$ {}^{\rm I}\Delta^{\rm II}\varphi = \frac{{}_{\rm II}\mu_i - {}_{\rm I}\mu_i}{z_i F}, \tag{2} $$

in welchem Ausdruck ${}^{\rm I}\Delta^{\rm II}\varphi$ unter dem Namen NERNSTsches Potential oder Galvanipotential bekannt ist.

Zur Einstellung eines ungehemmten, gut definierten elektrischen Gleichgewichts, und zusammenhängend damit eines konstanten Galvanipotentials, ist ausser einer minimalen Konzentration der potentialbestimmenden Ionenart[3]) auch eine freie Beweglichkeit der Ionen erforderlich. Das Gleichgewicht ist aber auch dann definiert, wenn die letztere Bedingung zwar nicht erfüllt ist, wohl aber zwischen den potentialbildenden Ionen und irgendwelchen anderen, frei beweglichen Elektrizitätsträgern ein Gleichgewicht besteht.

---

[1]) Siehe z. B.: M. ANDAUER und E. LANGE, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 248. 1931. [2]) Das „chemische Potential" oder die von LEWIS geprägte „partielle molare freie Energie" ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$ {}_{\rm I}\eta_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,v}, $$

in welcher F das thermodynamische Potential und A die HELMHOLTZsche freie Energie des (elektrischen) Systems bedeuten. [3]) E. LANGE und R. BERGER, Z. Elektrochem. 36, 171. 1930.

Dieser Fall ist wichtig, da sämtliche Metallelektroden sich in diese Gruppe einreihen lassen. Wir wollen in diesem Falle den Mechanismus der Potentialbildung an Hand eines konkreten Beispiels verfolgen. Es seien zwei zunächst getrennte Phasen, bestehend aus Silber bzw. einer 0·1 norm. Silbernitratlösung gegeben. Der anfängliche elektrische Zustand sei mit ${}_{\mathrm{I}}\varphi = {}_{\mathrm{II}}\varphi = 0$ charakterisiert, was mit anderen Worten einen gleichen Gehalt an positiven und negativen Ladungsträgern in jeder einzelnen Phase und das Fehlen eines Oberflächendoppelschichtpotentials $\chi = 0$[1]) bedeutet.

Nun sollen unsere, von äusseren elektrischen Einflüssen geschützten Phasen miteinander in Berührung gebracht werden. Das System strebt einem Gleichgewichtszustand zu, welcher Vorgang durch einen Ionenübergang in der Richtung Lösung—Silber vor sich gehen möge. Infolgedessen lädt sich das Metall positiv auf. Die Überschussladung der adsorbierten Silberionen wird zwar durch die sich in der Lösungsseite ausbildende Schicht der negativen Ladungen stark abgeschirmt, doch bleibt ein geringer Teil übrig; die Elektronen des Metalls haben sich jetzt auf eine vermehrte Anzahl *Ag*-Ionen zu verteilen und dadurch treten freie positive Ladungen an der ganzen freien Oberfläche des Metalls auf. Das Galvanipotential stellt sich definiert ein, ohne dass die *Ag*-Ionen der festen Phase sich bewegt hätten.

Anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, wenn wir das Silber durch festes Silberchlorid ersetzen, von welchem wir annehmen wollen, dass es ein reiner Ionenleiter ist, und dass nur die *Ag*-Ionen eine Beweglichkeit besitzen. Wiederholen wir mit diesem System den vorigen Versuch, so wird die Einstellung des elektrischen Gleichgewichts in der festen Phase auf einem verschiedenen Wege erfolgen. An der festen Oberfläche sollen wiederum die adsorbierten *Ag*-Ionen erscheinen; der zur Aufladung dienende Bruchteil derselben wird aber jetzt nicht am Platze bleiben, sondern auf irgendeine Weise durch die Phase oder an deren Oberfläche wandern, um sich endlich auf der freien Oberfläche zu versammeln und dadurch die Aufladung zu besorgen. Das Zustandekommen eines definierten Galvanipotentials wird also durch die freie Beweglichkeit der potentialbestimmenden Ionensorte selbst bedingt.

---

[1]) Ein solches Potential ist in Wirklichkeit fast immer vorhanden als Folge einer Dipolorientierung usw. (vgl. M. Andauer und E. Lange, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 253. 1931).

Wir wollen nun zu dem uns interessierenden Fall übergehen. Zu diesem Zwecke machen wir die Annahme, dass die Ag-Ionen der festen Phase ihre Beweglichkeit aus irgendeinem Grunde allmählich einbüssen und schliesslich vollkommen unbeweglich werden. Wir haben dann das zu untersuchende System: ideales Dielektrikum | wässerige Elektrolytlösung vor uns[1]. In diesem System geht bei Berührung sicherlich ebenfalls eine Ag-Ionenadsorption an der festen Oberfläche vor sich, da diese Adsorption offenbar hauptsächlich durch die dicht an der Oberfläche liegenden Schichten bedingt ist. Die überschüssigen positiven Ladungen können jetzt aber nicht ihre Stelle verlassen, sondern sie erzeugen ein elektrostatisches Feld; das Potential ist in der festen Phase von Stelle zu Stelle ein anderes, ein Galvanipotential im gewöhnlichen Sinne ist also undenkbar, obwohl sich an der Phasengrenze eine definierte Doppelschicht ausgebildet hat.

Diese Doppelschicht kann nun ähnlichen Charakters sein, als wäre sie an der Grenze Lösung—Vakuum entstanden, mit dem Unterschied, dass die „Eigenschaften des Vakuums" durch die Eigenschaften des Dielektrikums ersetzt werden. In diesem Falle hätten wir ein χ-Potential vor uns, dessen Zustandekommen mit dem Entstehen einer sehr dünnen Adsorptionsschicht verknüpft wäre. Es ist aber auch möglich, dass die Adsorption sich in einer Zone vieler Molekülschichten ausbildet und diese Schicht als eine neue Phase betrachtet werden kann, welche wir „Adsorptionsphase" nennen wollen. Dann könnten wir das System: wässerige Phase | Adsorptionsphase einer gewöhnlichen thermodynamischen Behandlung unterziehen, das Vorhandensein des Dielektrikums würde nur insofern eine Rolle spielen, als die Eigenschaften der Adsorptionsphase determiniert und derselben gewissermassen als Unterlage dient[2].

Zur Entscheidung der Frage, welche dieser beiden Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, können wir leicht gelangen, wenn wir die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials in Betracht ziehen.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Galvanipotentials ergibt sich aus Gleichung (2), wenn wir (für verdünnte Lösungen)

$$ {}_{\mathrm{I}}\mu_i = RT \ln {}_{\mathrm{I}}c_i + \mathrm{const}; \quad {}_{\mathrm{II}}\mu_i = RT \ln {}_{\mathrm{II}}c_i + \mathrm{const}' \tag{3} $$

setzen, zu

$$ \frac{d^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{d \ln {}_{\mathrm{I}}c_i} = \frac{RT}{z_i F} \frac{d \ln {}_{\mathrm{II}}c_i}{d \ln {}_{\mathrm{I}}c_i} - \frac{RT}{z_i F}. \tag{4} $$

---

[1]) Dieser Fall könnte in Wirklichkeit durch das System $NaCl_{\mathrm{fest}}$ | Na-Ionenlösung bei Zimmertemperatur mit grosser Näherung dargestellt werden. [2]) Ein χ-Potential zwischen Adsorptionsphase und Dielektrikum ist denkbar.

Stellen sich die Konzentrationen in beiden Phasen ungehemmt ein, so gilt[1])

$$_{\mathrm{II}}c_i = k_{\mathrm{I}}c_i, \tag{5}$$

und es wird

$$\frac{d^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{d\ln{}_{\mathrm{I}}c_i} = 0. \tag{6}$$

In dem anderen extremen Falle, wenn die Konzentration in einer der Phasen nicht veränderlich ist, folgt die bekannte Konstanz der Konzentrationsabhängigkeit

$$\frac{d^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{d\log{}_{\mathrm{I}}c_i} = \frac{0{\cdot}058}{z_i}. \tag{7}$$

Das Galvanipotential kann also zwischen Null und dem Wert $\frac{0{\cdot}058}{z_i}$ mit der Konzentration variieren; letztere entspricht dem der „vollkommen ausgebildeten“ Elektrode, wie dies auch experimentell gut bekannt ist[2]).

Das χ-Potential zeigt dagegen nach ANDAUER und LANGE auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen keine, oder mindestens keine wesentliche Konzentrationsabhängigkeit[3]), und auf diese Weise ist aus dem Konzentrationsgang des Potentials die Natur desselben zu erkennen.

Nach diesen Erörterungen kehren wir zu unserem konkreten System zurück. Die erste Frage besteht darin, ob und in welchem Masse das Quarzglas den Forderungen eines idealen Dielektrikums entspricht. Die strukturelle Untersuchung des kristallinen Quarzes zeigt, dass seine Elementarzelle charakteristische, auch für andere Isolatoren typische Eigenschaften besitzt[4]), welche im amorphen Quarz ebenfalls aufgefunden werden können[5]). Der spezifische Volumenwiderstand des Quarzglases beträgt nach den neuesten Messungen GNAMMs $6 \cdot 10^{19}$ Ohm · cm bei Zimmertemperatur[6]); dieser Wert liegt in der Gegend des spezifischen Widerstands der bestbekannten Isolatoren, wie Bernstein, Steinsalz und Schwefel.

Aus diesen Angaben ersieht man, dass die Einstellung eines elektrischen Gleichgewichts in der Quarzglasphase nicht zu erwarten ist.

---

[1]) k ist nicht identisch mit dem spezifischen Ionenverteilungskoeffizienten.
[2]) Die Überlegungen ändern sich nicht, wenn man zu konzentrierteren Lösungen übergeht, nur ist in diesem Falle anstatt der Konzentration die Ionenaktivität zu setzen. [3]) M. ANDAUER und E. LANGE, loc. cit., S. 152, Anm. 1. [4]) A. MEISSNER, Z. Physik **65**, 145. 1930. [5]) A. MEISSNER, Z. Physik **65**, 158. 1930. [6]) W. GNAMM, Z. Physik **66**, 444. 1930.

Ein Galvanipotential im gewöhnlichen Sinne ist also nicht denkbar; durch das System ist der letzte, oben geschilderte Fall realisiert. Eine Entscheidung zwischen den erwähnten Möglichkeiten (Galvanipotential Adsorptionsphase | Lösung oder χ-Potential) kann durch die Betrachtung der Konzentrationsfunktion gebracht werden.

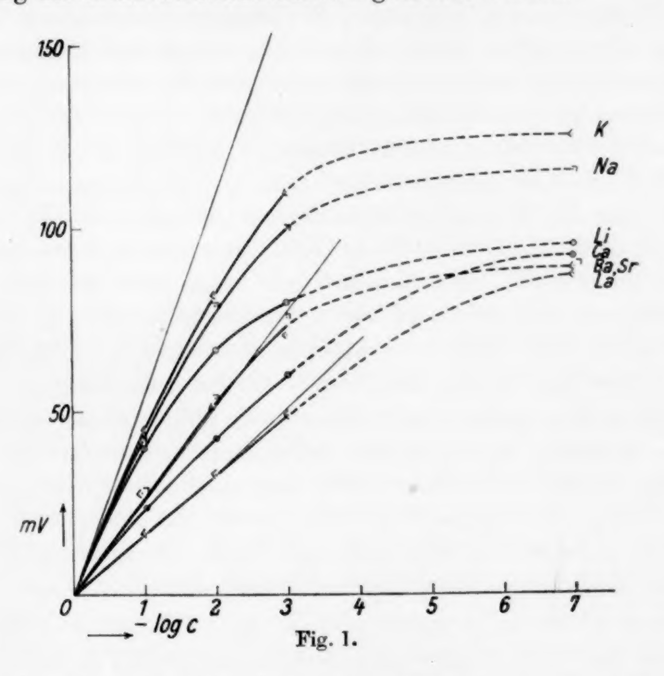


Fig. 1.

In Fig. 1 ist das Potential als Funktion von $-\log c$ für einige untersuchte Salze aufgetragen[4]). Die dünnen Geraden zeigen den Konzentrationsverlauf einer vollkommen ausgebildeten ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallelektrode, gegeben durch Gleichung (7) an[5]).

[4]) Das Vorzeichen der EMK gibt das der Lösung an.

[5]) Strenggenommen entsprechen diese Geraden nicht vollkommen der Gleichung (7) und sind auch keine exakten Geraden, da in dem untersuchten Konzentrationsgebiet die Lösung vom idealen Verhalten schon merklich abweicht. Da diese Abweichung in den höchsten Konzentrationsintervallen die Fehlergrenze überschreitet, wurde eine Korrektur angebracht, indem mit Hilfe der betreffenden Aktivitätskoeffizienten (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 1111ff.) die EMK-Werte berechnet wurden. Die innerhalb desselben Salztypus sich zeigenden individuellen Unterschiede sind für unsere Zwecke zu vernachlässigen, infolgedessen wurde der Mittelwert der einzelnen

Betrachtet man die Kurven der Salze verschiedener Wertigkeit, so ist unverkennbar, dass diese auf verschiedene, für die Wertigkeit charakteristische Weise verlaufen. Nimmt man zunächst die Kurven der Alkalisalze, so ersieht man, dass dieselben im höchsten gemessenen Konzentrationsintervall sich der Grenzgerade gut anschmiegen, also dem Verlauf einer *K*-, *Na*- bzw. *Li*-Elektrode entsprechen. Mit steigender Verdünnung treten Abweichungen auf, die Elektrode wird „unvollkommen" und schliesslich verlieren die Alkaliionen ihre potentialbestimmende Fähigkeit, was im immer grösser werdenden Abweichen der Kurven vom theoretischen Verlauf zum Ausdruck kommt. Der Extrapolation derselben wird dadurch eine Zuverlässigkeit verliehen, dass die Wasserpunkte in Betracht gezogen worden sind, und zwar in dem Sinne, dass die EMK-Differenz 0·001 norm. Lösung—Wasser für die Abszissendifferenz 3 bis 7 aufgetragen ist. Dies scheint berechtigt zu sein, da in der Konzentration 10^{-7} norm. die Salzionen schon sicher keine Rolle mehr spielen, und daher das Potential einer solchen Lösung mit dem des Wassers zusammenfällt.

Die Kurven der Erdalkalisalze gehören offenbar zu einem zweiten Typus. Hier sind sie bis zu einer Konzentration von etwa 0·01 norm. mit der Grenzkurve identisch; man hat in diesem Bereich praktisch vollkommene *Ba*-, *Sr*- bzw. *Ca*-Elektroden. Die Abweichung erfolgt erst bei grösserer Verdünnung, was durch die grössere Differenz 0·001 norm. Lösung—Wasser zum Vorschein kommt.

Noch interessanter verhält sich *La*; die vollkommene Elektrodenfunktion bleibt bis zu grossen Verdünnungen bestehen, noch weit im extrapolierten Gebiet zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, wie der der theoretischen Elektrode.

Individuelle Unterschiede innerhalb einer Gruppe desselben Wertigkeitstypus sind nur in geringem Masse wahrzunehmen und werden durch die Fehlergrenze grösstenteils verdeckt.

Alle diese Ergebnisse beweisen, dass in dem vorliegenden Falle von einem χ-Potential keine Rede sein kann; es ist vielmehr anzunehmen, dass man es mit einem Galvanipotential zu tun hat, welches zwischen Lösung | Adsorptionsphase zustande kommt. Es bleibt noch übrig, den Mechanismus der Potentialbildung kurz zu besprechen.

EMK genommen und diese Mittelwerte für die Grenzkurven verwendet. Der Aktivitätskoeffizient des Lanthanchlorids ist unbekannt, anstatt diesem wurde der des Lanthannitrats zur Berechnung herangezogen.

Zu diesem Zwecke muss vor allem auf das elektrokinetische Verhalten des Quarzes hingewiesen werden. Es ist wohl bekannt, dass eine Quarzoberfläche reinem Wasser gegenüber ein ziemlich hohes negatives ζ-Potential zeigt, welches durch Elektrolytlösungen, schon im sehr kleinen Konzentrationsgebiet, wesentlich modifiziert werden kann. Für den Konzentrationsverlauf des ζ-Potentials ist hauptsächlich die Wertigkeit des Kations massgebend. Bei hochwertigen Kationen tritt schon bei geringster Konzentration eine Umladung ein, während bei zwei- und einwertigen Ionen der isoelektrische Punkt aus messtechnischen Gründen gar nicht oder nur äusserst schwierig zu erreichen ist.

Ein Vergleich des ζ-Potentials und des von uns gemessenen Potentials scheint deshalb erfolgversprechend, weil alle beide auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen sind; ein Unterschied besteht nur darin, dass das ζ-Potential durch die Struktur der diffusen, sich in der flüssigen Phase befindlichen Doppelschicht, das andere dagegen durch die feste Adsorptionsphase charakterisiert ist.

Das ζ-Potential wurde in Wasser und verschiedenen Elektrolytlösungen in neuerer Zeit von v. BUZÁGH gemessen. Die aus seiner Arbeit entnommenen und mit dem ζ-Potential proportionalen kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u)[1] für drei Salze sind als Funktion der Konzentration in Fig. 2 veranschaulicht[2]). Um zeigen zu können, in welchem Masse sich die Elektrodenfunktion ausbildet, wurde unter dem Namen „Ausbildungsgrad" folgende Grösse definiert:

$$AG = \frac{EMK_{\text{gef}}}{EMK_{\text{ber}}} \cdot 100.$$

(EMK_{ber} berechnet mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten), welche in Prozenten ausdrückt, der wievielte Teil der theoretischen Elektrodenfunktion in der Wirklichkeit vorhanden ist. AG ist im oberen Teil der Figur für dieselben Salze dargestellt.

Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass zwischen dem Verlauf von ζ und AG ein Zusammenhang vorhanden ist. Betrachtet man zunächst K, so sieht man, dass im verdünnten Gebiet, wo das ζ-Potential sich schon wesentlich ändert, noch keine Elektrodenfunktion entwickelt ist. Sie beginnt sich allmählich nur auszubilden, wenn das ζ-Potential sinkt; im konzentriertesten Intervall beträgt AG etwa

[1]) A. v. BUZÁGH, Koll. Z. **52**, 52, Tabelle 4. 1930. **51**, 231, Tabelle 4. 1930.

[2]) Die u-Kurve für La ist mit Hilfe der noch unveröffentlichten und freundlicherweise überlassenen Daten Herrn v. BUZÁGHs gezeichnet worden.

80 %, und wenn man aus der u-Kurve den isoelektrischen Punkt extrapoliert (etwa in der Gegend von 1·0 norm.), so ist aus der AG-Kurve daselbst die Ausbildung der vollkommenen Elektrode zu erwarten.

Der isoelektrische Punkt liegt für *Ba* im Gebiet 0·01 bis 0·1 norm.; man findet hier eine vollkommen entwickelte Elektrode, welche nur

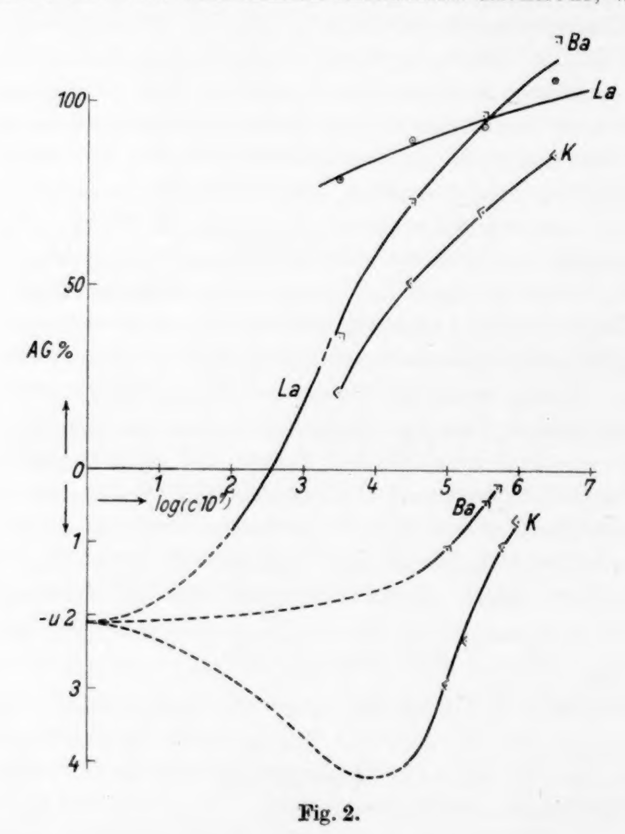


Fig. 2.

bei niedrigeren Konzentrationen versagt. Am überraschendsten verhält sich *La*, das den Quarz schon bei geringer Konzentration umladet. Wir sehen aus dem Verlauf der AG-Kurve, dass eine Elektrodenfunktion bei derselben Konzentration schon gut ausgebildet ist, obwohl die anderen Ionen hier noch praktisch keine potentialbildende Wirkung ausüben.

Dieser Zusammenhang ist folgendermassen zu erklären, welche Erklärung zugleich ein zusammenfassendes Bild für den Mechanismus

der Potentialbildung liefert. Bringt man eine frischgeblasene Quarzoberfläche mit Wasser in Berührung, so wird sie hydratisiert[1]; während dieses Vorgangs bildet sich die Adsorptionsphase aus, in welcher sich einstweilen ein Überschuss negativer Ladungen befindet. Dementsprechend ist in der angrenzenden Schicht ein Überschuss von H-Ionen vorhanden und infolge der räumlichen, diffusen Verteilung derselben erscheint ein negatives ζ-Potential. Das Galvanipotential (Adsorptionsphase | wässerige Phase) ist durch die H- (oder OH-) Ionen bestimmt.

Bei zunehmendem Zusatz eines Elektrolyts wird nun ein Einbau des fremden Kations bzw. ein Austausch desselben gegen die H-Ionen in der Adsorptionsphase beginnen. Gleichzeitig verkleinert sich die Dicke der diffusen Schicht, die in der Änderung des ζ-Potentials zum Vorschein kommt[2]. Das Galvanipotential ändert sich anfangs nur langsam und ist durch die Verminderung des H-Ionengehaltes, oder aber durch das Erscheinen der Metallionen in der Adsorptionsphase bedingt: es bildet sich eine gemischte Elektrode aus. Mit wachsender Konzentration übernehmen die Metallionen die Rolle der Wasserstoffionen und das Galvanipotential ändert sich um so mehr, als in der Adsorptionsphase Sättigungserscheinungen geltend werden. Eine Sättigung kommt in der Gegend des isoelektrischen Punktes zustande im Zusammenhang damit, dass die Dicke der diffusen Schicht ausserordentlich abnimmt ($\zeta = 0$), bei dem isoelektrischen Punkt erscheinen also die Elektrodenfunktionen vollkommen entwickelt.

Das bisher Gesagte wäre noch mit der Besprechung der Wirkung der H-Ionen zu ergänzen. Aus dem Verlauf der Säure-Alkalikette[3] geht hervor, dass die H-Ionen einen wesentlich verschiedenen Einfluss auf das Grenzpotential ausüben. Eine genaue Erklärung dieses Verhaltens ist heute noch schwer zu geben, es sei nur darauf hingewiesen, dass die H- bzw. OH-Ionen die Ionen des Lösungsmittels sind, und an dem Aufbau der Adsorptionsphase von vornherein teilnehmen, so dass ihr abweichendes Verhalten gewissermassen zu erwarten ist. Ich hoffe, über diese Frage noch berichten zu können.

---

[1] Die Existenz einer Hydrathülle ist auch durch Versuche v. Buzághs wahrscheinlich gemacht worden, in welchen die Abhängigkeit der „Haftzahl" einer Quarzsuspension von dem Elektrolyt und der Teilchengrösse untersucht wurde. Näheres hierüber siehe v. Buzágh, loc. cit., S. 157, Anm. 1 und Koll. Z. **51**, 105. 1930.

[2] Näheres über den Konzentrationsverlauf des ζ-Potentials siehe z. B.: Freundlich, Kapillarchemie, Bd. I, S. 356 ff. 1930.

[3] B. v. Lengyel, loc. cit., Tabelle 5, siehe S. 146, Anm. 1.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Phasengrenzpotential des Systems Quarzglas | Elektrolytlösung bzw. dessen Konzentrationsverlauf für die folgenden Elektrolyte: $LiCl$, $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$, $LaCl_3$, KBr, KNO_3, K_2SO_4 und für die Stoffe: Carbamid und Äthylalkohol gemessen.

2. Das Potential ist von einer unteren Konzentrationsgrenze an durch das Kation des Elektrolyts definiert; die untere Grenze ist eine Funktion der Wertigkeit.

3. Das Potential wird von dem Anion sowie von Nichtelektrolyten nicht beeinflusst.

4. Nach einer theoretischen Überlegung wird aus dem Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit $\frac{d^{I}\Delta^{II}\varphi}{d \ln c}$ festgestellt, dass das gemessene Potential den Charakter eines Galvanipotentials besitzt, welches sich zwischen der Lösung und einer an der festen Phase liegenden „Adsorptionsschicht" ausbildet.

5. Das Potential wird mit dem ζ-Potential verglichen und der sich ergebende Zusammenhang diskutiert.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. G. Buchböck, bin ich für sein förderndes Interesse zum wärmsten Dank verpflichtet.

Diese Arbeit ist durch Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung zustande gekommen.

Budapest, III. Chem. Inst. d. Kgl. Ung. Pázmány-Péter-Universität.

Über die spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe am Siedepunkt und über die Theorie der Nebelbildung und des Regenfalles.

III. Mitteilung.

Von

N. v. Kolossowsky und W. Udowenko.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Mittelasiatischen Staatsuniversität.)

(Eingegangen am 24. 10. 31.)

Eine Regel für das Vorzeichen der spezifischen Wärme der gesättigten Dämpfe wurde auf Grund von thermodynamischen Überlegungen festgestellt. Sie besagt, dass bei den Siedetemperaturen die Dämpfe, welche weniger als 10 Atome in der Molekel enthalten, eine negative spezifische Wärme haben, die Dämpfe mit mehr als 10 Atomen in der Molekel dagegen eine positive spezifische Wärme. Sowohl die Berechnungen nach literarischen Ergebnissen als auch die speziellen experimentellen Beobachtungen über die Nebelbildung und das Regenfallen in der Atmosphäre der untersuchten gesättigten Dämpfe geben uns eine vollständige Bestätigung der oben angeführten theoretischen Schlussfolgerung für alle studierten Substanzen.

Seit 1850, als Clausius[1]) und Rankine[2]) die Existenz der negativen spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe entdeckten, sind nicht sehr viele Untersuchungen über diese Eigenschaft ausgeführt worden. Die Zahlenwerte der spezifischen Wärmen der Dämpfe im Sättigungszustand für Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äthyläther und Aceton, welche von Clausius[3]) nach den Experimentaluntersuchungen von Regnault berechnet wurden, werden bis heute in vielen Lehr- und Handbüchern der Physik und Thermodynamik zitiert[4]), aber kein quantitativer oder qualitativer Zusammenhang zwischen den Vorzeichen der spezifischen Wärme des Dampfes und der physikalischen Natur der Substanz wurde bisher festgestellt.

---

[1]) R. Clausius, Pogg. Ann. **79**, 368, 500. 1850. [2]) Rankine, Phil. Mag. (4) **2**, 1, 102. 1850. [3]) Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 3. Aufl., Bd. I, S. 139. 1887. [4]) Siehe z. B.: O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, 5. Aufl., Bd. III, S. 600. 1923.

In dieser Untersuchung haben wir die spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe von 20 Substanzen auf Grund der neuesten Messungen neu berechnet und auch einen Versuch zur Feststellung einer einfachen Formel für die Berechnung der spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe und für die Bestimmung a priori des Zeichens dieser Grösse bei der Siedetemperatur unternommen. Es seien:

C'_g die molare Wärme des Dampfes im Sättigungszustand,

C'_l die molare Wärme der Flüssigkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes,

C_{pg} die molare Wärme des Dampfes bei konstantem Druck,

C_{pl} die molare Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck,

λ die totale molare latente Verdampfungswärme der Flüssigkeit und

T die absolute Temperatur.

Die Thermodynamik lehrt uns, dass:

$$C'_g = C'_l + \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{T}. \tag{1}$$

Vernachlässigt man das Volumen der Flüssigkeit gegen das Volumen des Dampfes und folgt der gesättigte Dampf den idealen Gasgesetzen, dann haben wir nach KIRCHHOFF:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_{pg} - C_{pl}.$$

Formel (1) wird damit zu:

$$C'_g = C'_l + C_{pg} - C_{pl} - \frac{\lambda}{T}. \tag{2}$$

und da[1]: $$C'_l = C_{pl}, \tag{3}$$

so folgt: $$C'_g = C_{pg} - \frac{\lambda}{T}. \tag{4}$$

C'_g ist bei Berechnung nach Formel (1) sehr empfindlich gegen experimentelle Fehler. Formel (4) macht deshalb nicht nur die Rechnung bequemer, weil sie einfacher ist, sondern gibt auch genauere Resultate, so dass man die nach (1) gefundenen Zahlen kontrollieren kann. Da bei gegebener Temperatur T sowohl λ wie die spezifische Wärme der Flüssigkeit hinreichend genau bestimmbar sind, bleibt, abgesehen von den geringen durch Abweichung von den oben gemachten Grenzannahmen bedingten Unsicherheiten, als Fehlerquelle nur die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck übrig.

[1]) R. CLAUSIUS, Die mechanische Wärmetheorie, 3. Aufl., Bd. I, S. 131. 1887.

Formel (1) dagegen enthält in dem Temperaturkoeffizienten $\frac{d\lambda}{dT}$ eine sehr unsichere Grösse (für Wasser findet man nach verschiedenen Autoren 0·58 bis 0·708).

Die Berechnungen sind für alle Substanzen ausgeführt worden, für welche einigermassen brauchbare experimentelle Daten in den Landolt-Börnstein-Roth-Scheelschen Tabellen und in den „Tables annuelles de constantes“ gefunden wurden. Auf Grund dieser Daten wurden folgende Interpolationsformeln für die molaren Wärmen und für die Verdampfungswärmen der Flüssigkeiten aufgestellt:

$$C_{pl} = C_0 + \gamma T + \beta T^2 \tag{5}$$

$$\lambda = \lambda_0 + aT + bT^2. \tag{6}$$

Setzt man diese Werte in die Formel (1) ein, berücksichtigt Gleichung (3) und setzt

$$b + \gamma = \alpha,$$

so wird der Ausdruck für die molare Wärme des gesättigten Dampfes:

$$C_g' = C_0 - \frac{\lambda_0}{T} + \alpha T + \beta T^2. \tag{7}$$

Nach der Regel von Schiff[1]) ist für mehrere Flüssigkeiten $\beta = 0$, und dann nimmt die Formel (7) die vereinfachte Gestalt

$$C_g' = C_0 - \frac{\lambda_0}{T} + \alpha T \tag{8}$$

an. Die Gleichung (4) führt zu einem ganz analogen Ausdruck. Denn setzt man

$$C_{pg} = C_{pog} + kT,$$

$$C_{pog} - a = A$$

und

$$k - b = B,$$

dann erhält man:

$$C_g' = A - \frac{\lambda_0}{T} + BT. \tag{9}$$

Die gefundenen Zahlenwerte der Koeffizienten C_0, γ, β, λ_0, a, b und α sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt, aber für die Bestimmung der Koeffizienten A und B fehlen leider die nötigen experimentellen Daten. Allerdings können die Gleichungen (8) und (9) streng genommen nur unter der Bedingung miteinander vereinbar sein, dass

$$A = C_0,$$

$$B = \alpha,$$

d. h.

$$k = 2b + \gamma. \tag{10}$$

[1]) Schiff, Lieb. Ann. **234**, 300. 1886. Z. physikal. Ch. **1**, 376. 1887.

Tabelle 1. **Molare Wärme C_{pl} im flüssigen Zustand.**

Flüssigkeit	C_0	γ	β
Brom[1]	8·56	—	—
Schwefligsäureanhydrid[2]	10·62	0·035495	0
Schwefelkohlenstoff	9·88	0·02771	0
Wasser[3]	21·283	−0·022276	0·00003735
Ammoniak[4]	18·078	—	—
Chloroform	24·44	0·01206	0
Kohlenstofftetrachlorid[4]	31·54	—	—
Methylalkohol	0	0·06695	0
Äthylalkohol	−10·09	0·1276	0
Aceton	16·71	0·04597	0
Essigsäuremethylester[4]	37·36	—	—
Ameisensäureäthylester	3·36	0·11268	0
Benzol[5]	0	0·108	0
Chlorbenzol	17·37	0·0585	0
Brombenzol	24·99	0·03792	0
Äthyläther	9·33	0·11885	0
Isopentan[4]	37·97	—	—
Cyclohexan	33·98	0·02667	0
Hexan[4]	45·38	—	—
Heptan	−33·18	0·2804	0

Tabelle 2. **Verdampfungswärme λ der Flüssigkeiten.**

Flüssigkeit	λ_0	a	b
Brom[6]	10450	− 9·61	0
Schwefligsäureanhydrid	10299·2	− 7·71	−0·031638
Schwefelkohlenstoff	24998	− 115·823	+0·1807
Wasser	11977·8	− 0·708	−0·0144
Ammoniak	5520·1	+ 12·353	−0·050304
Chloroform	15788·8	− 40·65	+0·04441
Kohlenstofftetrachorid	7158·4	+ 14·117	−0·0404
Methylalkohol	11300	− 2·2115	−0·01855
Äthylalkohol	2691·8	+ 61·857	−0·12
Aceton	16995·6	− 46·466	+0·05141
Essigsäuremethylester	7471·3	+ 14·34	−0·045285
Ameisensäureäthylester	11735	− 14	0
Benzol	11641	− 11·47	0
Chlorbenzol	2524·3	+ 36·3905	−0·05687

[1]) Nach ANDREWS zwischen 13 und 45°. [2]) Nach der Formel von E. MATHIAS. [3]) Nach der Formel von DIETERICI. [4]) In der Nähe der Siedetemperatur. [5]) N. DE KOLOSSOWSKY, Bl. Soc. chim. Belg. **36**, 358. 1927. [6]) G. N. LEWIS und H. RANDALL, J. Am. chem. Soc. **28**, 2348. 1916.

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Flüssigkeit	λ_0	a	b
Brombenzol	10755·1	+ 1·984	— 0·015696
Äthyläther	12061·1	— 18·89	0
Isopentan	7409·7	+ 4·23	— 0·031147
Cyclohexan	2974	+ 41·76	— 0·08432
Hexan	8735·5	+ 2·8617	— 0·0246
Heptan	11585·1	+ 12·296	— 0·0405

Tabelle 3. Spezifische Wärme C'_g der gesättigten Dämpfe.

Gesättigter Dampf	C_0	λ_0	a
Brom[1]	8·56	10450	0
Schwefligsäureanhydrid	10·62	10299·2	+ 0·003857
Schwefelkohlenstoff	9·88	24998	+ 0·20841
Wasser	21·283	11977·8	— 0·0367, $\beta = 0{\cdot}0_4 3735$
Ammoniak[1]	18·078	5520·1	— 0·050304
Chloroform	24·44	15788·8	+ 0·05647
Kohlenstofftetrachlorid[1]	31·54	7158·4	— 0·0404
Methylalkohol	0	11300	+ 0.0484
Äthylalkohol	— 10·09	2691·8	+ 0·0076
Aceton	16·71	16995·6	+ 0·09738
Essigsäuremethylester[1]	37·36	7471·3	— 0·045825
Ameisensäureäthylester	3·36	11735	+ 0·11268
Benzol	0	11641	+ 0·108
Chlorbenzol	17·37	2524·8	+ 0·00163
Brombenzol	24·99	10755·1	+ 0·022224
Äthyläther	9·33	12069·1	+ 0.11885
Isopentan[1]	37·97	7409·7	— 0·031147
Cyclohexan	33·98	2974	— 0·05765
Hexan[1]	45·38	8735·5	— 0·0246
Heptan	— 33·18	11585·1	+ 0·2399

Die mittlere Divergenz zwischen der nach den Formeln (5) und (6) (siehe die Tabellen 1 und 2) berechneten Grösse und den experimentellen Daten wechselt in den Grenzen von 0·1 bis 3 bis 4 % und erreicht nur ganz ausnahmsweise etwas höhere Werte. Jedenfalls kann bisweilen sogar ein Fehler von etwa 3 bis 4 % die berechnete Grösse der molaren Wärme des gesättigten Dampfes sehr merklich beeinflussen.

In der Tabelle 4 sind die Werte der molaren Wärmen der gesättigten Dämpfe bei normalen Siedetemperaturen, berechnet nach

[1]) Die Formel ist richtig nur für ein sehr enges Temperaturintervall in der Nähe der Siedetemperatur unter dem Normaldruck.

der Formel (8) [oder nach der Formel (7) für Wasser] auf Grund der numerischen Koeffizienten der Tabelle 3, angegeben und mit den Werten derselben Eigenschaft, gefunden nach der Formel (4) auf Grund der experimentellen Daten für die molaren Wärmen der Dämpfe bei konstantem Druck (C_{pg}) und der Grössen der TROUTONschen Konstante $\frac{\lambda_e}{T_e}$ (wo T_e die absolute Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem normalen Druck darstellt; siehe Tabelle 4), verglichen.

Tabelle 4. Spezifische Wärmen der gesättigten Dämpfe bei normalen Siedetemperaturen.

Gesättigter Dampf	T_e	C_{pg} [1]	$\frac{\lambda_e}{T_e}$	C'_g nach der Formel (4)	(8)
Brom	334·4	8·87	21·73	— 12·86	— 22·78
Schwefligsäureanhydrid	263·14	9·58	23·10	— 13·52	— 27·51
Schwefelkohlenstoff	319·4	12·02	20·30	— 8·25	— 1·82
Wasser	373·2	8·41	26·02	— 17·61	— 19·31
Ammoniak	239·74	7·44	23·32	— 15·82	— 17·01
Chloroform	334·41	17·0	21·42	— 4·42	— 3·89
Kohlenstofftetrachlorid	349·95	17·3	20·43	— 3·13	— 3·05
Methylalkohol	337·92	11·0	24·96	— 13·96	— 17·08
Äthylalkohol	351·52	17·5	27·33	— 9·89	— 15·08
Aceton	329·3	18·7	22·07	— 3·37	— 2·84
Essigsäuremethylester	330·15	(25)	21·84	+ 3·16	+ 14·68
Ameisensäureäthylester	327·25	(25)	21·86	+ 3·14	+ 4·37
Benzol	353·7	24·8	21·44	+ 4·44	+ 5·29
Chlorbenzol	405·2	(27)	19·58	+ 7·42	+ 11·83
Brombenzol	429·35	(27)	20·29	+ 6·61	+ 9·48
Äthyläther	307·8	29·6	20·32	+ 9·28	+ 6·66
Isopentan	301·15	(37)	19·46	+ 17·54	+ 13·33
Cyclohexan	354·05	33·36	20·31	+ 13·06	+ 5·17
Hexan	342·05	(43)	19·99	+ 23·01	+ 11·43
Heptan	371·6	(49)	28·41	+ 20·59	+ 24·57

Aus diesem Vergleich ist leicht zu ersehen, dass in 13 von 20 studierten Beispielen (H_2O, NH_3, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3OH, C_3H_6O, $HCO_2C_2H_5$, C_6H_6, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, $C_4H_{10}O$, C_5H_{12} und C_7H_{16}) die Übereinstimmung der Ergebnisse, welche nach zwei verschiedenen Formeln berechnet sind, als genügend zu betrachten ist, und folglich in diesen Fällen die gefundenen molaren Wärmen der gesättigten Dämpfe hinreichend glaubwürdig sind. Eine ungenügende Übereinstimmung wurde für 7 Substanzen (Br_2, SO_2, CS_2, C_2H_5OH, $CH_3CO_2CH_3$,

[1]) Die eingeklammerten molaren Wärmen sind nach der Formel (12) berechnet.

C_6H_{12} und C_6H_{14}) festgestellt, aber die gefundenen Divergenzen können in den meisten Fällen durch eine völlige Unglaubwürdigkeit der experimentellen Ausgangsdaten leicht erklärt sein (z. B. C_{pl} für Brom, C_{pg} für Hexan und Essigsäuremethylester usw.).

Wenn wegen Fehlens experimenteller Daten für die physikalischen Eigenschaften der studierten Substanz die spezifische Wärme ihres gesättigten Dampfes nicht berechenbar ist, kann man nach einigen Umformungen der Formel (4) einen Ausdruck erhalten, welche einen Schluss auf das Zeichen dieser spezifischen Wärme bei der Siedetemperatur unter dem normalen Druck zu ziehen erlaubt. Denn das zweite Glied des rechten Teils der Gleichung (4) stellt für die Siedtemperatur die TROUTONsche Konstante dar, welche im Mittel gleich

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = 21 \tag{11}$$

ist. Ausserdem kann die molare Wärme des Dampfes bei konstantem Druck ungefähr gleich der molaren Wärme des vollkommenen Gases gesetzt werden, welche ihrerseits durch die Abhängigkeit

$$C_{pg} = 2n + 3 \tag{12}$$

ausgedrückt werden kann, wo n die Anzahl der Atome in den Molekülen darstellt[1]). Einsetzen der Werte der Grössen aus den Gleichungen (11) und (12) in die Formel (4) ergibt

$$C_g' = 2(n-9). \tag{13}$$

Die experimentellen Zahlen zeigen uns jedoch, dass die molare Wärme C_{pg} der gesättigten Dämpfe bei der Siedetemperatur in den meisten Fällen nicht die Grösse erreicht, welche die molare Wärme der vollkommenen Gase charakterisiert [siehe Gleichung (12)], sondern im Mittel ungefähr um 2 cal niedriger ist. Darum ist es zweckmässig, in die Formel (13) eine empirische Korrektion von – 2 cal einzuführen und sie in folgender Gestalt

$$C_g' = 2(n-10) \tag{14}$$

zu schreiben.

Aber infolge einer ganzen Reihe von Hypothesen, welche bei der Herleitung dieser Formel angenommen waren, darf ihre quantitative

[1]) H. PETRINI, Z. physikal. Ch. **16**, 97. 1895. C. DRUCKER, Z. Elektrochem. **17**, 466. 1911. N. A. KOLOSSOWSKY, Theoretische Chemie (russisch), Bd. I, S. 150, St. Petersburg 1918. J.-H. JEANS, The Dynamical Theory of Gases, Gleichung (474) und (485). 1925. N. KOLOSSOWSKY, J. Chim. physique **22**, 79. 1925. Mitteilungen über die wissenschaftlich-technischen Arbeiten in der Republik, Nr. 661, Heft 17, S. 46. Leningrad 1925.

Bestätigung nicht erwartet werden. Demnach werden wir uns nur auf eine qualitative Nachprüfung beschränken und die Formel (14) in der folgenden endgültigen Gestalt schreiben

$$\frac{C'_g}{n-10} > 0. \qquad (15)$$

Diese Ungleichheit drückt die Regel aus, nach welcher die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe bei der Siedetemperatur der Flüssigkeiten, die weniger als 10 Atome in der Molekel enthalten, eine negative Grösse darstellt, während die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe, die mehr als 10 Atome in der Molekel enthalten, einen positiven Wert annimmt, und nur die Frage nach dem Vorzeichen der spezifischen Wärme der zehnatomigen gesättigten Dämpfe unbestimmt bleibt. Diese Regel findet sich bei allen 20 studierten Substanzen bestätigt. Ihre Prüfung ist in der Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5. Prüfung der Regel (15).

Gesättigter Dampf	$n-10$	C'_g [1] (mittel)	$\frac{C'_g}{n-10}$
Brom	− 8	− 17·82	> 0
Schwefligsäureanhydrid	− 7	− 20·52	> 0
Schwefelkohlenstoff	− 7	− 5·04	> 0
Wasser	− 7	− 18·46	> 0
Ammoniak	− 6	− 16·42	> 0
Chloroform	− 5	− 4·16	> 0
Kohlenstofftetrachlorid	− 5	− 3·09	> 0
Methylalkohol	− 4	− 15·52	> 0
Äthylalkohol	− 1	− 12·47	> 0
Aceton	0	− 3·11	—
Essigsäuremethylester	+ 1	+ 8·92	> 0
Ameisensäureäthylester	+ 1	+ 3·76	> 0
Benzol	+ 2	+ 4·87	> 0
Chlorbenzol	+ 2	+ 9·62	> 0
Brombenzol	+ 2	+ 8·05	> 0
Äthyläther	+ 5	+ 7·97	> 0
Isopentan	+ 7	+ 15·44	> 0
Cyclohexan	+ 8	+ 9·12	> 0
Hexan	+10	+ 17·22	> 0
Heptan	+13	+ 22·58	> 0

[1]) Das Mittel aus den Werten von C'_g, berechnet nach den Formeln (4) und (8); die Regel für jeden einzelnen der Werte von C'_g bleibt richtig.

Endlich bestimmen wir aus der Formel (8) oder (7) die Inversionstemperaturen T_i, des Zeichens der spezifischen Wärme, dafür setzen wir die Bedingung $C'_g = 0$. Für Wasser erhält man eine Gleichung dritten Grades, aber für alle anderen Substanzen ist $\beta = 0$ und wir kommen zu einer Quadratgleichung (8), und damit zu:

$$T_i = -\frac{C_0}{2a} \pm \sqrt{\left(\frac{C_0}{2a}\right)^2 + \frac{\lambda_0}{a}}. \tag{16}$$

Die Lösungen dieser Gleichung für einige besondere Fälle geben uns z. B. die folgenden Werte der Inversionstemperaturen (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6. Inversionstemperaturen.

Gesättigter Dampf	T_i	$t_i = T_i - 273°$
Wasser	779°	+ 506°
Methylalkohol	483	+ 210
Chloroform	355	+ 82
Essigsäuremethylester	352 und 463	+ 79 und + 189
Aceton	341	+ 68
Brombenzol	332	+ 59
Benzol	328	+ 55
Schwefelkohlenstoff	323	+ 50
Ameisensäureäthylester	308	+ 35
Heptan	299	+ 26
Isopentan	297 und 922	+ 24 und + 649
Äthyläther	282	+ 9
Chlorbenzol	144	− 129
Cyclohexan	107 und 482	+ 166 und + 209

Derart erhalten wir für Essigsäuremethylester, für Isopentan und für Cyclohexan je zwei Inversionstemperaturen, aber für alle anderen Substanzen ist die zweite Wurzel der Quadratgleichung negativ, d. h. entspricht einer negativen absoluten Temperatur und kann also keinen physikalischen Sinn besitzen. Für Wasser und auch für Brom und Äthylalkohol ist die zweite Lösung auch irreal, da die berechneten Inversionstemperaturen höher liegen, als die kritischen Temperaturen.

Die experimentelle Prüfung der Regel (15) kann auf Grund folgender Überlegungen ausgeführt werden. Es ist thermodynamisch leicht zu beweisen, dass bei einer plötzlichen adiabatischen Ausdehnung der gesättigten Dämpfe, die eine negative spezifische Wärme besitzen, Übersättigung des Dampfes mit nachfolgender Nebel- und

Regenbildung erfolgen muss, während die Dämpfe mit positiver spezifischer Wärme bei ihrer adiabatischen Ausdehnung in einen überhitzten Zustand übergehen und keine Niederschläge geben. Umgekehrt findet bei einer adiabatischen Kompression der gesättigten Dämpfe, welche eine negative spezifische Wärme besitzen, eine Überhitzung des Dampfes statt, während die Dämpfe mit positiver spezifischer Wärme unter denselben Umständen in einen übersättigten Zustand übergehen und einen Nebel und Regen bilden[1]). Folglich erlauben die Beobachtungen über die adiabatische Ausdehnung und Kompression der gesättigten Dämpfe, das Vorzeichen ihrer spezifischen Wärmen bei einer beliebigen Temperatur experimentell zu ermitteln.

Wir haben bis jetzt nur die Beobachtungen über die adiabatische Ausdehnung der Dämpfe einiger Flüssigkeiten ausgeführt. Für diesen Zweck wurde eine kleine Menge der versuchten Flüssigkeit in einen Quarzkolben eingeführt, der mittels eines grösseren Gefässes mit einer Vakuumölpumpe von Pfeiffer verbunden war. Vor dem Versuch wurde die Luft aus dem Kolben sorgfältig herausgepumpt, der Hahn geschlossen und der Kolben bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Er füllt sich dann mit dem gesättigten Dampf der Flüssigkeit. Hiernach wird der Dampf mit ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe oder eines elektrischen Lichtbogens, die leicht durch die Wände des Quarzkolbens durchdringen, beleuchtet. Es entstehen elektrisch geladene Ionen, die durch Kondensation der Tröpfchen Nebelbildung und Regenfall bewirken. Im Laufe des Versuchs erfolgt die adiabatische Ausdehnung der gesättigten Dämpfe durch Öffnung des Hahns und kurzdauernde Verbindung des Kolbens mit dem Vakuumreservoir.

Die Beobachtungen bei den Siedetemperaturen unter dem Normaldruck haben für 11 Substanzen zu folgenden Ergebnissen geführt (siehe Tabelle 7).

Die Beobachtungen, welche in der Tabelle 7 angeführt sind, zeigen uns, dass die Regel (15) in allen Fällen sich bestätigt. Aber es ist nicht zu vergessen, dass in diesen Untersuchungen nur die reinsten Substanzen angewandt werden dürfen, da sogar die Anwesenheit der Luft die Beobachtungen beeinträchtigt[2]).

[1]) Cazin, Ann. Chim. et Physique (4) 14, 374. 1868. Siehe auch N. A. Kolossowsky, Chemische Thermodynamik (russisch), § 133. 1931. [2]) Die vom Verfasser eingereichten Lichtbilder sind hier weggelassen worden.
(Redaktion der Z. physikal. Ch.)

Tabelle 7. Nebelbildung und Regenfall.

Gesättigter Dampf	$n - 10$	t_e	Beobachtete Erscheinung	Schlußfolgerung
Schwefelkohlenstoff	-7	46·2°	Nebel und Regen	$C'_g < 0$
Wasser	-7	100·0	” ” ”	$C'_g < 0$
Kohlenstofftetrachlorid	-5	76·75	” ” ”	$C'_g < 0$
Chloroform	-5	61·21	” ” ”	$C_g < 0$
Methyalkohol	-4	64·72	” ” ”	$C'_g < 0$
Äthylalkohol	-1	78·32	Schwacher Nebel und Tau	$C'_g > 0$
Aceton	0	56·1	Nebel u. Regenabwesenheit	$C'_g > 0$
Ameisensäureäthylester	$+1$	97	” ” ”	$C'_g > 0$
Propylalkohol	$+2$	80·5	” ” ”	$C'_g > 0$
Benzol	$+2$	54·25	” ” ”	$C'_g > 0$
Äthyläther	$+5$	34·6	” ” ”	$C'_g > 0$

Was aber die Versuche über die adiabatische Kompression der gesättigten Dämpfe anbetrifft, so haben sie uns gezeigt, dass bei einer endlichen und etwas beträchtlichen Kompression fast alle gesättigten Dämpfe einen Nebel bilden, und da wir nicht eine unendlich kleine Kompression verwirklichen können, so erfordert das Studium dieser Frage neue theoretische und genaue quantitative experimentelle Untersuchungen. Solche Untersuchungen, wie auch die Versuche der experimentellen Bestimmung der Inversionstemperaturen nach den Methoden der Ausdehnung und der Kompression, hoffen wir in einer zweiten Abhandlung zu veröffentlichen.

Taschkent, den 10. Oktober 1931.

Einfluss der Nichtelektrolyte auf die Koagulationswerte von Elektrolyten.

Von

H. Lachs und Stephan Chwaliński.

(Eingegangen am 23. 12. 31.)

Die Nichtelektrolyte beeinflussen die Koagulationswerte von Elektrolyten bei den negativen Solen des Arsentrisulfids und der Kohle im allgemeinen in zweierlei Weise, je nach der Wertigkeit des wirksamen Ions: die Koagulationswerte von einwertigen Kationen werden verringert, diejenigen von mehrwertigen vergrössert.

I.

Nach neueren Untersuchungen ist die Rolle der kapillaraktiven Nichtelektrolyte im Koagulationsprozess komplizierter, als man dies erwarten könnte. Nach Klein[1]) bewirken höhere Alkohole, Fettsäuren und dergleichen allein unter normalen Bedingungen keine Koagulation negativ geladener hydrophober Sole, wie As_2S_3, Goldsol usw., sie haben jedoch eine koagulierende Wirkung, wenn sie „im Zustand feinster Verteilung" — in alkoholischer Lösung zugesetzt werden. Die positiv geladenen Sole von Eisen- und Aluminiumhydroxyd werden hingegen auch unter diesen Bedingungen nicht ausgefällt. Der Mechanismus dieser Wirkung lässt sich auf keine einfache Weise deuten. Klein nimmt an, dass diese Substanzen (von beschränkter Löslichkeit) beim Vermischen mit dem Sol aus ihren alkoholischen Lösungen im Zustand kolloider Dispersion ausgeschieden werden, wobei Sole mit positiver Ladung entstehen, welche dann die (gegenseitige) Koagulation der negativen Sole (As_2S_3, Au) verursachen.

Freundlich und Slottman[2]) haben den Einfluss der stark dissoziierten und gleichzeitig kapillaraktiven Aminsalze auf das elektrokinetische Potential und die Koagulation des As_2S_3-Sols untersucht, wobei sie den entscheidenden Einfluss feststellten, den die Kapillaraktivität eines Stoffes für die durch ihn bewirkte Beeinflussung der Kataphorese und für sein Koagulationsvermögen besitzt — diese Salze setzen den Wert des elektrokinetischen Potentials herab und verursachten die Koagulation des Sols. Die letztens von S.-H. Whang[3])

[1]) P. Klein, Koll. Z. **29**, 247. 1921. [2]) Freundlich und Slottman, Z. physikal. Ch. **129**, 305. 1927. [3]) S.-H. Whang, Kollch. Beih. **32**, 169. 1931.

ausgeführten Untersuchungen lieferten hingegen keine eindeutigen Ergebnisse. Die Alkohole, und zwar vom Methyl- bis Butylalkohol einschliesslich — vermindern unbedeutend die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit einer Quarzsuspension, wobei Äthylalkohol am wirksamsten ist; Amyl- und Hexylalkohol vergrössern hingegen diesen Wert. Die Fettsäuren setzen die Wanderungsgeschwindigkeit herab, die Basen hingegen, und zwar sowohl die kapillaraktiven, als auch die nicht aktiven, vergrössern dieselbe bedeutend. WHANG konnte im Gegensatz zu FREUNDLICH und SLOTTMAN keine mit der TRAUBEschen Regel übereinstimmende Herabsetzung der Wanderungsgeschwindigkeit durch Alkohole der gleichen homologen Reihe feststellen.

Aus dem Gesagten wäre zu schliessen, dass es allein FREUNDLICH und SLOTTMAN gelungen war, einfache Verhältnisse für den Einfluss der Kapillaraktivität zu finden, und dies bei Benutzung stark dissoziierter und gleichzeitig kapillaraktiver Elektrolyte.

KRUYT und VAN DUIN[1]) haben im Jahre 1915 bei Untersuchung der Koagulation von As_2S_3-Sol die Beobachtung gemacht, dass Phenol und Alkohol die Koagulationswerte der ein- und dreiwertigen Ionen herabsetzen, diejenigen der zwei- und vierwertigen hingegen vergrössern. Diese Beobachtung wurde jedoch später von WEISER[2]) nicht bestätigt, welcher für das $Al^{\cdots}$-Ion in den meisten Fällen keine Wirkung der Nichtelektrolyte feststellen konnte und nur für sehr verdünntes Sol im Gegensatz zu den genannten Forschern eine geringe Erhöhung des Koagulationswertes erhielt; die für das $K^{\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denjenigen von KRUYT und VAN DUIN überein. Die von I. MUKHERJEE, CHAUDHURY und A. MUKHERJEE[3]) bei der Untersuchung der Koagulationswerte verschiedener Elektrolyte unter dem Einfluss von Alkoholen und organischen Säuren für das gleiche Sol erzielten Ergebnisse weichen teilweise sowohl von denjenigen von KRUYT und VAN DUIN, als auch von denjenigen von WEISER ab. MUKHERJEE und Mitarbeiter haben nämlich für $AlCl_3$ meistens (in fünf Fällen auf die sechs untersuchten) eine Abnahme, für $BaCl_2$ hingegen (mit einer Ausnahme) eine Zunahme des Koagulationswertes unter dem Einfluss der genannten organischen Substanzen festgestellt.

Da diesbezügliche in der Literatur befindliche Daten einander widersprechen, stellten wir uns zum Zweck, für die negativen Arsen-

[1]) KRUYT und VAN DUIN, Koll. Z. **17**, 123. 1915. [2]) WEISER, J. physical Chem. **28**. 1253. 1924. [3]) I. MUKHERJEE, S. G. CHAUDHURY und S. MUKHERJEE, J. Indian chem. Soc. **3**, 349, 1926.

trisulfidsole und chemisch dargestellten kolloiden Kohlelösungen den Einfluss von kapillaraktiven Substanzen auf die Koagulationswerte der Elektrolyte zu untersuchen und im besondern nachzuprüfen, ob dieser Einfluss von der Wertigkeit der wirksamen Kationen abhängig ist.

II.

Die kolloide Kohlelösung wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker nach der von H. Lachs und K. Gestel[1]) ausgearbeiteten Methode bereitet. Es wurden für dieses Sol die Koagulationswerte von $NaCl$, $BaCl_2$, $AlCl_3$ und $ThCl_4$, rein und in Anwesenheit von Nichtelektrolyten (Äthylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Phenol, Thymol, Tributyrin, Campher und Strophantin) bestimmt.

Die kolloide Lösung von As_2S_3 wurde nach der Keimmethode von Freundlich und Nathansohn[2]) dargestellt. Zu der heiss bereiteten und abgekühlten Lösung von 2·4 g As_2O_3 in 400 cm³ Wasser wurden 200 cm³ einer verdünnten wässerigen H_2S-Lösung (2 cm³ gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser + 198 cm³ Wasser) und dann 1400 cm³ einer H_2S-Lösung, die 140 cm³ gesättigtes H_2S-Wasser enthielt, zugesetzt. In die so erhaltene Lösung wurde binnen mehrerer Stunden trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann wurde der überschüssige H_2S mittels Wasserstoffdurchleiten entfernt. Die durch Abdampfen bestimmte Konzentration des Sols betrug 1·58 g pro Liter.

Für dieses Sol wurden die Koagulationswerte von HCl, $NaCl$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $AlCl_3$, $ThCl_4$, Neufuchsin und Methylenblau bestimmt sowie die Koagulationswerte der gleichen Substanzen in Anwesenheit derselben Nichtelektrolyte, die beim Kohlesol benutzt werden.

Die Koagulationswerte für das As_2S_3-Sol wurden nach Freundlich, Joachimsohn und Ettisch[3]) bestimmt. Entsprechende Mengen konzentrierter Elektrolytlösungen wurden in trockene Probierröhrchen pipettiert, bis auf 2 cm³ verdünnt und mit je 2 cm³ der kolloiden As_2S_3-Lösung versetzt. Die Röhrchen wurden mit Gummistöpseln verschlossen, der Inhalt sorgfältig durchgeschüttelt und nach 2stündigem Stehen im Dunkeln durch Schleicher-Filter Nr. 597 in trockene Reagensgläschen filtriert. Das Filtrat wurde optisch untersucht, d. h. es wurde nachgeprüft, ob bei Belichtung der Tyndallsche Kegel entsteht. Bei Messungen der Koagulationswerte in Anwesenheit von Nichtelektrolyten wurden entsprechende Mengen Elektrolytlösungen in Probierröhrchen pipettiert, dann wurde je 1 cm³ der betreffenden Nichtelektrolytlösungen zugesetzt, bis auf 2 cm³ Wasser nachgefüllt und je 2 cm³ As_2S_3-Sol zugegossen. Weiter wurde wie beim Bestimmen der Koagulationswerte reiner Salze verfahren.

Für die Koagulationswerte einzelner Elektrolyte, sowohl in Abwesenheit wie auch in Anwesenheit von Nichtelektrolyten, wurden diejenigen Konzentrationen in Millimol pro Liter Gemisch angenommen, welche binnen 2 Stunden die vollständige Koagulation des As_2S_3-Sols verursachten, so, dass das Filtrat hinsichtlich des Tyndall-Effekts von reinem Wasser nicht zu unterscheiden war.

[1]) H. Lachs und K. Gestel, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 193. 1928. Eine ausführliche Beschreibung erscheint demnächst in Koll. Z. [2]) Freundlich und Nathansohn, Koll. Z. **28**, 258. 1921. [3]) Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 249. 1929.

Bei der Bestimmung der Koagulationswerte für das Kohlesol wurde genau in der gleichen Weise verfahren, nur wurde die Koagulation nicht nach dem Verhalten des Filtrats, sondern direkt nach dem Aussehen der Probierröhrchen beurteilt, wobei als vergleichbarer Koagulationszustand die Sedimentation galt. Nur im Falle von *NaCl*, in welchem dieser Zustand nicht zu erreichen war, wurde das Entstehen eines wahrnehmbaren Niederschlags als Koagulation angesehen. Die unten zusammengestellten Koagulationswerte der Elektrolyte für das Kohlesol sind relativ, sie sind den Konzentrationen gleich, welche binnen 2 Stunden einen gewissen konstanten Koagulationsgrad des Sols verursachen.

Vor allem wollten wir feststellen, inwieweit sich die Koagulationswerte reiner Elektrolyte reproduzieren lassen. Für kolloide Kohlelösungen, die zu verschiedenen Zeiten in unserem Laboratorium dargestellt wurden, fanden wir unter gleichen Bedingungen vollkommen befriedigende Übereinstimmung[1]. Da das Arsentrisulfidsol genau nach der Vorschrift von Freundlich und Mitarbeitern dargestellt wurde, führten wir eine Reihe Messungen unter Einhaltung der von diesen Forschern angegebenen Bedingungen und unter Benutzung der gleichen Substanzen aus. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die Zusammenstellung der von uns (erste Kolumne, L. und C.) und von Freundlich, Joachimsohn und Ettisch[2] (zweite und dritte Kolumne F. J. E.) für zwei Solkonzentrationen erhaltenen Zahlen.

Tabelle 1.

Elektrolyt	Koagulationswerte in Millimol/Liter		
	L. und C. As_2S_3 1·58 g/Liter	F. J. E. As_2S_3 1·55 g/Liter	F. J. E. As_2S_3 0·9 g/Liter
$NaCl$	93·6	60	95
HCl	57·0	32·5	50
$BaCl_2$	0·54	0·58	0·52
$ZnCl_2$	0·67	0·66	0·53
$NiCl_2$	0·58	0·55	0·49
$InCl_3$	—	0·15	0·10
$FeCl_3$	—	0·1	—
$AlCl_3$	0·041	—	—
$ThCl_4$	0·066	0·08	0·065
Neufuchsin . .	0·098	0·065	—
Methylenblau .	0·128	0·099	—

[1] H. Lachs und K. Gestel, loc. cit. [2] Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, loc. cit.

Die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denjenigen von FREUNDLICH und Mitarbeitern kann bei gegenwärtigen Verhältnissen als befriedigend angesehen werden[1]). Es ist auffallend, dass ausser den zweiwertigen Elektrolyten, welche eine vollkommene Übereinstimmung mit den Zahlen für das konzentrierte (1·55 g/Liter) Sol von FREUNDLICH aufweisen, unsere Koagulationswerte für die übrigen Substanzen besser mit den von FREUNDLICH für verdünntes Sol (0·9 g/Liter) erhaltenen übereinstimmen. Es ist zu erwarten, dass die Koagulationswerte der von FREUNDLICH an dem verdünnten Sol nicht untersuchten Farbstoffe unter diesen Bedingungen ebenfalls zunehmen und mit den von uns bestimmten Werten übereinstimmen würden. Für dreiwertige Ionen ist leider kein Vergleichsmaterial vorhanden.

Tabelle 2. Koagulationswerte für As_2S_3-Sol.

Elektrolyt	Δ	Koagulationswerte der reinen Elektrolyte	Koagulationswerte der Elektrolyte in Millimol/Liter unter Einfluss von						
			Amylalkohol 0·056 Mol/Liter	Aceton 0·5 Mol/Liter	Phenol 0·191 Mol/Liter	Thymol 0·0055 Mol/Liter	Campher gesätt. Lösung 4	Tributyrin 0·0003 Mol/Liter	Strophantin 0·0032 Mol/Liter
$NaCl$	1·55	93·6	86·2	97·8 [2])	66·9	74·35	71·37	78·8	> 1829
$BaCl_2$	0·04	0·54	0·68	0·70	0·78	0·92	0·68	0·58	0·91
$ZnCl_2$	0·04	0·67	0·70	0·75	0·84	0·96	0·65 [3])	0·65 [3])	1·027
$AlCl_3$	0·003	0·041	0·047	0·042	0·058	0·048	0·041	0·039 [3])	0·047
$ThCl_4$	0·003	0·066	0·070	0·072	0·078	0·090	0·090	0·081	0·072

Die Ergebnisse, welche den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Koagulationswerte der Elektrolyte betreffen, sind in der Tabelle 2 für das Arsentrisulfid, in der Tabelle 3 für das Kohlesol zusammengestellt. Die Konzentrationen der benutzten Nichtelektrolyte wurden mit Hinsicht auf ihre vermutliche Aktivität gewählt; diese Wahl war seltstverständlich auch durch die Löslichkeitsverhältnisse bedingt. Der an erster Stelle in den Tabellen angegebene Wert Δ bezeichnet

[1]) Dieser Angelegenheit wurde bisher zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt, was offenbar in der Methodik ihre Gründe hat. Deshalb aber sind auch die in der Literatur befindlichen diesbezüglichen Daten so weit entfernt vom jeglichen objektiven, ja sogar orientierenden Werte. [2]) Die Abweichung überschreitet etwas den Versuchsfehler (vgl. Δ). [3]) Die Abweichung innerhalb Versuchsfehlergrenzen (vgl. Δ).

die Differenzen der Konzentrationen einzelner Elektrolyte, welche bei Bereitung der Proben benutzt wurden, gewährt also einen Einblick in den möglichen Versuchsfehler.

Tabelle 3. Koagulationswerte für kolloide Kohlelösung.

Elektrolyt	Δ	Koagulationswerte der reinen Elektrolyte	Koagulationswerte der Elektrolyte in Millimol/Liter unter Einfluss von							
			Amylalkohol 0·056 Mol/Liter	Aceton 0·5 Mol/Liter	Phenol 0·191 Mol/Liter	Thymol 0·0055 Mol/Liter	Campher gesätt. Lösung 4	Tributyrin 0·0003 Mol/Liter	Strophantin 0·0032 Mol/Liter	Äthylalkohol 4·33 Mol/Liter
$NaCl$	68	1632	1570	1632	1212	1414	1632	1632	>1632	979
$BaCl_2$	6·3	25·2	25·2	25·2	25·2	25·2	63	37	63	6·37
$AlCl_3$	0·09	0·72	0·85	0·85	0·68[1]	0·85	0·93	0·85	1·02	0·42
$ThCl_4$	0·034	0·23	0·23	0·23	0·23	0·23	0·23	0·23	0·23	0·23

Bei Betrachtung obiger Zahlen treten folgende Regelmässigkeiten zutage. Vor allem ist die Tatsache auffallend, dass sich einwertige Kationen anders verhalten als die mehrwertigen. Kapillaraktive Nichtelektrolyte verändern nicht immer die Koagulationswerte der Elektrolyte. Ist dies jedoch der Fall, so lässt sich trotz der wesentlichen Verschiedenheit der benutzten Sole bemerken, dass die Koagulationswerte von einwertigen Kationen herabgesetzt, diejenigen von mehrwertigen erhöht werden. Eine Ausnahme stellt Strophantin dar, welche die Koagulationswerte auch einwertiger Ionen für die beiden Sole erhöht.

Äthylalkohol setzt sämtliche Koagulationswerte für das Kohlesol herab, auch bei niedrigeren Konzentrationen, so z. B. für $NaCl$ von 1632 bis auf 1557 Millimol/Liter und für $BaCl_2$ von 25·2 bis auf 18·5 Millimol/Liter bei Anwesenheit von 0·5 Mol Äthylalkohol im Liter.

Für das As_2S_3-Sol hingegen wirkt Äthylalkohol gemäss der obengenannten Regel[2]). Der Einfluss der Alkoholkonzentration ist aus der folgengen Tabelle 4 ersichtlich.

Die kleineren Konzentrationen können für einwertige Kationen ohne Einfluss bleiben, bei den mehrwertigen kommen sie hingegen im Sinne der genannten Regelmässigkeit zutage.

[1]) Siehe Anm. 3, S. 176. [2]) Mukherjee (loc. cit.) hat bei Benutzung von Äthylalkohol für As_2S_3-Sol analoge Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4. Einfluss der Alkoholkonzentration für As_2S_3-Sol.

Elektrolyt	Δ	Koagulationswerte der reinen Elektrolyte	Koagulationswerte in Anwesenheit von Äthylalkohol von der Konzentration			
			4·33 Mol/Liter	2·16 Mol/Liter	1·21 Mol/Liter	0·5 Mol/Liter
NaCl . .	4·5	93·6	104	93·6	93·6	93·6
$BaCl_2$ . .	0·2	0·54	0·62	0·62	—	0·54
$ThCl_4$ . .	0·004	0·066	0·140	0·117	—	—

III.

Freundlich, Joachimsohn und Ettisch[1]) haben bei Anwendung von As_2S_3- und Goldsol erwiesen, dass bei Koagulation unter Einfluss einwertiger Kationen die Adsorptionsschicht polymolekular ist, die mehrwertigen Ionen bilden hingegen um das kolloide Teilchen eine monomolekulare Adsorptionsschicht.

Der Einfluss der Nichtelektrolyte auf die Koagulation ist sicher kein einheitlicher. Im allgemeinen ist anzunehmen, dass kapillaraktive Stoffe Gibbs und Thomson gemäss stets von den kolloiden Teilchen adsorbiert werden, dass sie jedoch das elektrokinetische Potential nur dann erniedrigen, wenn sie an der Teilchenoberfläche entsprechend im Raume orientiert sind; auch andere Faktoren spielen dabei zweifellos eine Rolle, wie z. B. die Orientierung der Dipole des Lösungsmittels allein. Damit liesse sich vielleicht der verschiedene Einfluss der Alkohole in unseren Versuchen erklären, nach welchen Amylalkohol für die beiden Sole die Koagulationswerte einwertiger Kationen herabsetzt und diejenigen mehrwertiger Kationen erhöht, während Äthylalkohol die Koagulationswerte für das Kohlesol in sämtlichen Fällen erniedrigt. Es ist hier zu verzeichnen, dass Äthylalkohol — wie dies schon von Whang bemerkt wurde — die Wanderungsgeschwindigkeit, bzw. das elektrokinetische Potential, einer Quarzsuspension stärker herabsetzt als andere Alkohole. Überdies soll noch bemerkt werden, dass hier am wahrscheinlichsten auch die wasserentziehende Wirkung des Äthylalkohols von Bedeutung ist.

Weiser[2]) bemüht sich, die hier herrschenden Verhältnisse aufzuklären, indem er den Standpunkt von Freundlich entwickelt. Nichtelektrolyte werden adsorbiert und erniedrigen je nach ihrer Dielektrizitätskonstante und Adsorbierbarkeit das elektrokinetische

[1]) Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, loc. cit. [2]) Weiser, J. physical Chem. 28, 1253. 1924.

Potential des Kolloides, sensibilisieren also das Sol. Andererseits vermindert jedoch die Anwesenheit der Nichtelektrolyte durch Verdrängung die Adsorption der die Koagulation bewirkenden Elektrolyte, und erhöht somit die Koagulationswerte. Der Gesamteffekt kann somit je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Einflusses verschieden ausfallen. Nach MUKHERJEE und Mitarbeitern ist jedoch die Abnahme des elektrokinetischen Potentials nicht immer mit einer Sensibilisierung des Sols verbunden: die kolloide As_2S_3-Lösung koaguliert nicht unter der Wirkung von 10 norm. Essigsäure und koaguliert unter dem Einfluss von 1 norm. HCl, während die Wanderungsgeschwindigkeit (das elektrokinetische Potential) in Anwesenheit von Essigsäure viel niedriger ist, als in Anwesenheit von Salzsäure, bei der gleichen Wasserstoffionenkonzentration[1]).

Wenn wir die Verhältnisse vom Standpunkt der Formel[2])

$$e = \frac{\zeta D r (r + \delta)}{\delta}$$

aus betrachten, worin e die Ladung des einzelnen Teilchens, r ihr Radius, ζ das elektrokinetische Potential, D die Dielektrizitätskonstante, δ schliesslich die Dicke der Doppelschicht bezeichnet, so werden unter dem Einfluss kapillaraktiver Stoffe von ihrer Natur unabhängig sowohl δ, als auch — nach WO. OSTWALD — die Dielektrizitätskonstante D infolge der Adsorption stets vermindert. Im Falle einwertiger Ionen erleidet jedoch die polymolekulare Schicht eine nur geringe Veränderung, massgebend wird somit die Verminderung der Dielektrizitätskonstante, was eine Abnahme des Wertes e, also auch des Koagulationswertes nach sich zieht. Ist die Schicht hingegen im Falle mehrwertiger Ionen monomolekular, so bewirkt die Adsorption kapillaraktiver Nichtelektrolyte, welche eine Verdrängung der Elektrolyte verursacht, eine bedeutende Abnahme der Schichtdicke δ, was eine Erhöhung des Wertes e und somit auch des Koagulationswertes zur Folge hat.

Der von der Regel abweichende Einfluss von Strophantin auf die Koagulationswerte einwertiger Ionen liesse sich vollkommen durch seine starke Kapillaraktivität[3]) erklären: es wird in einem so hohen Grade adsorbiert, dass sogar die polymolekulare Adsorptionsschicht einer wesentlichen Veränderung unterliegt. In demselben Sinne ist auch die analoge Erhöhung der Koagulationswerte einwertiger Kationen bei As_2S_3-Sol im Falle hoher Äthylalkoholkonzentrationen wohl verständlich.

[1]) MUKHERJEE u. CHAUDHURY, J. Indian chem. Soc. **2**, 307. 1925. [2]) FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 637. 1923. [3]) PIOTRKOWSKI, Bioch. Z. **98**, 92. 1919.

Das besondere Verhalten einwertiger Ionen im Vergleich zu den mehrwertigen bildet keine vereinzelte Erscheinung. Ausser der von uns beobachteten Differenz im Verhalten ihrer Koagulationswerte unter Einflus der Nichtelektrolyte sei hier der Einfluss kleinster Elekfrolytkonzentrationen auf das elektrokinetische Potential angeführt — die einwertigen Kationen verursachen unter diesen Bedingungen eine Zunahme, die mehrwertigen eine Abnahme von ζ[1]). Die Koagulationswerte in Abhängigkeit von der Verdünnung der Sole verhalten sich ebenfalls verschieden — diejenigen der einwertigen Ionen nehmen bei wachsender Verdünnung zu, während die der mehrwertigen dabei eine Abnahme erleiden[2]). Schliesslich sei die bereits erörterte Differenz der Dicke der Adsorptionsschichten erinnert, welche für einwertige Ionen polymolekular, für mehrwertige monomolekular ist[3]). Selbstverständlich ist die letztgenannte Differenz die wesentlichste — es ist nicht ausgeschlossen, dass die sämtlichen übrigen darauf zurückzuführen seien.

Zusammenfassung.

Es wurde an negativen Solen von Arsentrisulfid und kolloiden Kohlelösungen (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker erhalten) festgestellt, dass der Einfluss von Nichtelektrolyten (Amylalkohol, Aceton, Phenol, Thymol, Campher, Tributyrin, Strophantin und Äthylakohol) auf die Koagulationswerte der Elektrolyte von der Wertigkeit der Kationen abhängig ist.

Die Nichtelektrolyte verändern nicht immer die Koagulationswerte der Elektrolyte. In den Fällen jedoch, in welchen diese Wirkung auftritt, werden die Koagulationswerte der einwertigen Kationen herabgesetzt, diejenigen der mehrwertigen hingegen erhöht. Strophantin erhöht jedoch die Koagulationswerte sogar im Falle einwertiger Kationen.

Es wurde ein Versuch gemacht, die erhaltenen Ergebnisse an Hand der bekannten Beziehung, in der wesentlich die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und die Dicke der Adsorptionsschicht des Kolloidteilchens auftreten, zu erklären.

---

[1]) Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, loc. cit., S. 264. [2]) Vgl. z. B. Kruyt und van der Spek, Koll. Z. **25**, 1. 1919. Mukherjee und Sen, J. chem. Soc. London **115**, 461. 1919. Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, loc. cit., S. 264.
[3]) Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, loc. cit., S. 262/63.

Warschau, Labor. f. Kolloidchemie d. Ges. d. Wiss. und Labor. f. physik. Chemie d. Freien Universität Polens..

Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. Über die Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure.

Von

Vladimir Majer und Vladimir Mareček.

(Eingegangen am 29. 12. 31.)

Die Reaktion zwischen Anthracen und Chromsäure in wässeriger Lösung (Suspension) wird kinetisch untersucht und der Einfluss verschiedener Bedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt.

Unter den Reaktionen, die in der chemischen Technik vorkommen, ist die Anzahl derjenigen, die sich in heterogenen Systemen abspielen, ziemlich gross. Im Zusammenhang mit der komplizierten Natur des Vorgangs derartiger Reaktionen kann man immerhin dieses Gebiet der Reaktionskinetik als recht wenig durchgeforscht bezeichnen. Diese Tatsache liess es wünschenswert erscheinen, ein grösseres Versuchsmaterial zu sammeln.

In vorliegender Arbeit wurde eine Reaktion untersucht, die zur technischen Gewinnung von Antrachinon dient, nämlich die Anthracenoxydation mittels Chromsäure.

Der Verlauf dieser Reaktion wurde derart verfolgt, dass in bestimmten Zeitabständen die Konzentration des vorhandenen CrO_3 bestimmt wurde; es handelt sich also hier um die Verfolgung der Reduktion von Chromsäure mittels Anthracen. Die Bruttogleichung der Reaktion

$$2\,CrO_3 + A^{cn} = Cr_2O_3 + A^{on} + H_2O \qquad (1)$$

oder

$$Cr_2O_7'' + A^{cn} + 8\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + A^{on} + 5\,H_2O \qquad (2)$$

ist allerdings für die Kinetik des Vorgangs von geringer Bedeutung.

Apparatur.

Ein breithalsiger Glaskolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt befindet sich in einem Ölbad, welches auf eine bestimmte Temperatur konstant geheizt wird. Der mehrmals durchbohrte Stöpsel ist mit einem Quecksilberverschluss, durch welchen ein Rührer in die Flüssigkeit eintauchte, mit einem Thermometer, einem kalibrierten Tropftrichter und einem Rückflusskühler versehen. Der Rührer ist ein einfacher Glasrührer von bekannter Oberfläche (6 cm²); die Tourenzahl kann mittels vorgelegter Widerstände reguliert werden.

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial diente ein etwa 99 %iges Anthracen, welches nach folgendem Verfahren zubereitet wurde: das ursprüngliche Anthracen wurde nass gemahlen und als wässerige Suspension[1]) gesiebt. Es wurden drei Fraktionen hergestellt, welche drei verschiedenen Korngrössen entsprechen:

Bezeichnung	Fraktion	Korngrösse Durchmesser in cm
Fein	Zwischen 180 bis 200 maschige Siebung pro Zoll	0·0137
Mittel	„ 25 „ 40 „ „ „ „	0·0812
Grob	—	0·125

Die erhaltenen Suspensionen wurden getrennt aufgehoben und deren Anthracengehalt durch Bestimmung der Trockensubstanz ermittelt.

Zur Herstellung der Chromsäure wurde eine bei den Versuchen angegebene Menge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure genommen.

Ausführung der Versuche.

Ein bestimmtes Volumen der Anthracensuspension (entsprechend 5 bzw. 2·7 g Trockensubstanz) wurde in den Reaktionskolben gebracht und die Rührung in Bewegung gesetzt. Nach der Zugabe von bekannter Wassermenge wurde die Flüssigkeit auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nun wurde innerhalb von 2 Minuten die Chromschwefelsäurelösung aus dem kalibrierten Tropftrichter einlaufen gelassen, wodurch auch das gewünschte Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit erreicht wurde. Sofort darauf erfolgte die erste Probeentnahme; die anderen Proben wurden in bestimmten Zeitabständen nachher genommen.

Die jeweilige CrO_3-Konzentration wurde folgendermassen festgestellt: Etwa 10 cm³ des Reaktionsgemisches wurden rasch abgekühlt und durch ein Glasfilter abfiltriert. 2 bis 5 cm³ des klaren Filtrats wurden verdünnt und titriert. Es wurde die jodometrische Methode angewendet, die sich als die schnellere und bequemere erwiesen hat. Die Kontrollversuche, welche mit der in der Literatur empfohlenen Tüpfelmethode mittels Eisensulfatlösung durchgeführt wurden, ergaben übereinstimmende Werte.

[1]) Beim Mahlen und Sieben von trockenem Anthracen erschwert die entstehende statische Elektrizität sämtliche Operationen.

Ergebnisse.

1. Verlauf der Reaktion.

Es ergibt sich, dass bei allen angewendeten Temperaturen (60° bis 100°) unabhängig von der Änderung der sonstigen Umstände, das Abreagieren der Chromsäure nach erster Ordnung erfolgt, also folgender Differentialgleichung gemäss

$$-\frac{dc}{dt} = kc, \tag{3}$$

wobei c die jeweilige CrO_3-Konzentration in Grammol pro Liter bedeutet.

Integriert in dem Zeitraum t_n bis t_{n+1}, lautet die Gleichung

$$k = 2{\cdot}30\,\frac{\log c_n - \log c_{n+1}}{t_{n+1} - t_n}. \tag{4}$$

Als Beispiel sei in Tabelle 1 der Verlauf von fünf verschiedenen Versuchen wiedergegeben. Das Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit betrug in allen Fällen 500 cm³ und die Anthracenmenge 5 g. Beim Versuch Nr. 2 wurde 14·7 g $K_2Cr_2O_7$ und 40 g H_2SO_4 angewendet (Verhältnis Anthracen: $CrO_3 < 1$), in allen anderen 7·4 g $K_2Cr_2O_7$ und 34 g H_2SO_4 (Anthracen: $CrO_3 > 1$). Die Temperatur und die Korngrösse sind in jedem Tabellenkopf angegeben.

Bemerkenswert erscheint, dass bei mehreren Versuchen (z. B. Versuch Nr. 6, 10 und 12 in Tabelle 1) die Anfangswerte der Konstante k kleiner sind als das Mittel aus den übrigen. Offenbar findet am Anfang der Reaktion eine Verzögerung statt, welche bald aufhört und welche wahrscheinlich mit dem Charakter des Lösungsmittels, aus dem das Anthracen umkristallisiert wurde, zusammenhängt. Ähnliche Erscheinungen, eine kurze Vorperiode, wurde auch von Marc[1]) bei der Kristallisation verschiedener Stoffe beobachtet; sie wird lediglich durch die Zeit beanspruchende Benetzung verursacht.

Die Tatsache, dass die Reaktion in bezug auf die CrO_3-Konzentration formal monomolekular verläuft[2]), lässt die Vermutung zu, dass es sich um einen Vorgang handelt, bei dem die Diffusion der Reaktionsteilnehmer in der Grenzschicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen Einfluss ausübt. In dem Falle, wo die Diffusion allein für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend ist, hat die Konstante k bekanntlich folgende Bedeutung

$$k = \frac{DO}{V\delta}, \tag{5}$$

---

[1]) Marc, Z. physikal. Ch. **73**, 685. 1910. [2]) Vgl. Bemerkung im Abschn. 5.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 6. Temperatur: 70°. Korngrösse: fein. Essigsäure: 0 g.

n	t Min.	c gMol CrO_3/Liter	$k \cdot 10^4$
1	—	0·1020	
2	15	0·0987	23
3	30	0·0920	46
4	45	0·0855	48
5	60	0·0787	54
6	75	0·0740	43
7	90	0·0680	55
8	105	0·0620	61
9	150	0·0493	51
10	180	0·0433	45
11	210	0·0373	51

Mittel: 51

Versuch Nr. 10. Temperatur: 100°. Korngrösse: fein. Essigsäure: 0 g.

n	t Min.	c gMol CrO_3/Liter	$k \cdot 10^4$
1	—	0·1053	
2	5	0·0950	210
3	10	0·0800	320
4	15	0·0687	300
5	20	0·0600	280
6	25	0·0520	280
7	30	0·0430	360
8	35	0·0360	340
9	40	0·0297	390
10	45	0·0247	360

Mittel: 330

Versuch Nr. 12. Temperatur: 70°. Korngrösse: fein. Essigsäure: 50 g.

n	t Min.	c gMol CrO_3/Liter	$k \cdot 10^4$
1	—	0·0920	
2	10	0·0870	55
3	20	0·0810	71
4	30	0·0753	74
5	40	0·0670	115
6	50	0·0593	122
7	60	0·0527	120
8	70	0·0457	142
9	90	0·0350	131
10	100	0·0307	130
11	110	0·0273	115
12	120	0·0237	144
13	130	0·0210	120
14	140	0·0185	124
15	160	0·0140	138

Mittel: 128

Versuch Nr. 20. Temperatur: 90°. Korngrösse: grob. Essigsäure: 0 g.

n	t Min.	c gMol CrO_3/Liter	$k \cdot 10^4$
1	—	0·0973	
2	60	0·0907	12
3	120	0·0833	14
4	180	0·0773	12
5	300	0·0666	12
6	420	0·0573	13
7	540	0·0493	12

Mittel: 12

Versuch Nr. 2. Temperatur: 90°. Korngrösse: fein. Essigsäure: 0 g.

n	t Min.	c gMol CrO_3/Liter	$k \cdot 10^4$
1	—	0·1766	
2	5	0·1627	164
3	10	0·1487	179
4	20	0·1267	160
5	30	0·1067	172

Mittel: 170

wobei D der Diffusionskoeffizient, O die Oberfläche der Phasengrenze, V das Volumen der Flüssigkeit, δ die Schichtdicke ist.

Eine derart einfache Deutung einer heterogenen Reaktion im Sinne der NERNST-BRUNNERschen Theorie, ist allerdings nur unter besonderen Umständen möglich. Es häufen sich dagegen Beobachtungen, nach welchen viele Reaktionen als Vorgänge komplexer Natur aufzufassen sind; meistens findet eine Überlagerung von Prozessen verschiedener Art statt [eigentliche Stoffumwandlungen und Diffusion der Reaktionsteilnehmer[1]), Adsorption derselben[2]), nicht in letzter Reihe auch die verwickelte Oberflächenaktivierung der Moleküle[3])].

In den folgenden Abschnitten wird die oben angedeutete Möglichkeit auf Grund der Verfolgung der Einflüsse der Rührintensität, der Oberfläche der festen Phase usw. auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion diskutiert.

2. Rührintensität.

Die Versuche wurden mit der feinen Anthracensuspension (entsprechend 5 g Anthracen) bei 60° und 90° ausgeführt. Die Konstanten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Der Einfluss der Tourenzahl wurde nach der Gleichung von BRUNNER[4])

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^a \tag{6}$$

geprüft und die Konstanten a in die Tabelle eingetragen.

Man sieht, dass die Erhöhung der Rührintensität einen hervorragenden Einfluss auf die Konstante k ausübt, was gewöhnlich auf

Tabelle 2.

Versuch Nr.	8	9	2	3	13	15
Temperatur °C	60		90		90	
Volumen cm³	500		500		250	
Tourenzahl pro Minuten	210	78	210	78	210	78
$k \cdot 10^4$	23	17	170	117	460	205
$\frac{k_1}{k_2}$	1·36		1·45		2·24	
a	0·31		0·39		0·81	

[1]) HEYMANN, Z. physikal. Ch. **81**, 204. 1913. SCHWAB und KNOELL, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 38. 1930. [2]) MARC, Z. physikal. Ch. **79**, 71. 1912. BIRNSTEIN und LOBANOV, Z. anorg. Ch. **195**, 173. 1931. [3]) TAYLOR, Z. Elektrochem. **35**, 542. 1929. KRUYT, Z. Elektrochem. **35**, 539. 1929. [4]) BRUNNER, Z. physikal. Ch. **47**, 56. 1904.

die Verminderung der Dicke des Diffusionsfilms zurückgeführt wird. Die Konstante a, die bekanntlich von der Apparatur abhängt, ist in den zwei ersten Fällen ungefähr so gross wie bei den Versuchen von SACKUR[1]) (0·42). In dem dritten Fall liegt zwischen den Werten von BRUNNER (l. c.) (0·6) und JABLCZYNSKI[2]) (0·85). Der gesteigerte Einfluss der Rührintensität auf die Konstante in dem dritten Beispiel ist durch das kleinere Reaktionsvolumen leicht erklärlich.

Aus dem Gesagten geht deutlich hervor, dass man berechtigt sein würde — was den Einfluss der Rührung anbelangt — die Reaktion als einen charakteristischen Diffusionsvorgang anzunehmen. Doch darf man nicht vergessen, dass bei der verfolgten Reaktion auch derartige Hemmungen in dem Stofftransport in Betracht kommen, welche rein mechanischer Natur sind. Die Konvektion der Flüssigkeit wird nämlich durch die Anwesenheit von festen Anthracenteilchen und durch die bei der Reaktion entstehenden Antrachinonkristallchen gebremst (Umhüllungen). Der Einfluss des Rührens kann dann offenbar, wenigstens teilweise, durch die Beförderung der Konvektion aufgeklärt werden.

3. Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit.

Nach der Gleichung (5) soll die Reaktionskonstante dem Reaktionsvolumen indirekt proportional sein. Um diese Forderung zu prüfen, wurden mit der feinen Suspension (5 g Anthracen) bei 90° die in der Tabelle 3 angegebenen Versuche durchgeführt.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	1	13	3	15
Tourenzahl pro Minuten	210		78	
Volumen V cm³	500	250	500	250
$k \cdot 10^4$	219	460	117	205
$\frac{V_1}{V_2}$	2·0		2·0	
$\frac{k_2}{k_1}$	2·1		1·8	

Das gefundene Verhältnis $\frac{k_2}{k_1}$ stimmt befriedigend mit dem geforderten $\frac{V_1}{V_2}$ überein, was lediglich auf die bedeutungsvolle Rolle der Diffusion hinweist.

[1]) SACKUR, Z. physikal. Ch. **54**, 641. 1906. [2]) JABLCZYNSKI, Z. physikal. Ch. **64**, 748. 1908.

4. Verhältnis Anthracen : CrO_3.

In diesem Abschnitt werden diejenigen Versuche beschrieben, bei denen die angewandte Anthracenmenge stets die gleiche war, während die CrO_3- und H_2SO_4-Konzentration verschiedene Werte hatte. Wie bereits oben angegeben wurde, wurde erstens (A) eine Menge von 7·4 g $K_2Cr_2O_7$ und 34 g H_2SO_4 (Verhältnis $K_2Cr_2O_7$: Anthracen 0·89), zweitens (B) eine Menge von 14·7 g $K_2Cr_2O_7$ und 40 g H_2SO_4 (Verhältnis $K_2Cr_2O_7$: Anthracen 1·78) angewendet. Die Versuche sind bei 70°, 80° und 90° mit der feinen Suspension durchgeführt worden; das Volumen betrug 500 cm³. Die Resultate sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	6 und 7	4 und 5	1 und 2	Anfangskonzentration $K_2Cr_2O_7$ gMol/Liter	Konzentration H_2SO_4 gMol/Liter
Temperatur °C	70	80	90		
$k \cdot 10^4$ A	50	103	219	0·050	0·69
$k \cdot 10^4$ B	39	78	169	0·100	0·80
Erniedrigung in Proz.	22	24	23	—	—

Man sieht, dass die Erhöhung der Konzentration von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 einen Einfluss auf die Konstante ausübt, und zwar eine Erniedrigung ungefähr um 23% ihres ursprünglichen Wertes. Diese Tatsache hängt wahrscheinlich mit dem Herabsetzen des Diffusionskoeffizienten der Reaktionsteilnehmer zusammen, was durch die grössere Konzentration der an der Reaktion nicht beteiligten Leiter [K_2SO_4[1]), H_2SO_4] verursacht werden kann[2]). Ähnliche Erscheinungen sind auch von Jablczynski (loc. cit.) bei der Zersetzung des Chromchlorürs an Platinblech beobachtet worden. Es ist noch zu bemerken, dass die grössere Konzentration der Wasserstoffionen bei den Ansätzen B keine Erhöhung der Konstante k hervorruft, was mit der Bruttogleichung (2) der Reaktion (Proportionalität der 8. Potenz der Wasserstoffionenkonzentration) nicht vereinbar ist.

5. Oberfläche der Phasengrenze.

Unter den heterogenen Reaktionen fest—flüssig kann man bekanntlich a priori zweierlei Grenzfälle erwarten; solche, bei denen die Reaktion an jedem Ort der flüssigen Phase vor sich geht. Die feste

[1]) Die in der Tabelle 4 angegebene Konzentration des $K_2Cr_2O_7$ stimmt mit der K_2SO_4-Konzentration überein. [2]) Arrhenius, Z. physikal. Ch. **10**, 52. 1892.

Phase funktioniert überwiegend als Bodenkörper, welcher den einen Reaktionsteilnehmer ständig in die flüssige Phase liefert. Die Reaktion, deren Geschwindigkeit im Vergleich zu der Transportgeschwindigkeit der Stoffe relativ gering ist, spielt sich eigentlich homogen ab und wird von der Grösse und Beschaffenheit der Trennungsfläche so gut wie nicht beeinflusst. Bei dem anderen Fall ist die Konzentration des Reaktionsteilnehmers (aus der festen Phase) in der flüssigen Phase überall gleich Null (praktisch) und der Reaktionsort befindet sich ausschliesslich an der Phasengrenze. Ceteris paribus treten die Eigenschaften der Trennungsfläche (vor allem ihre Grösse) für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend auf.

Fasst man nun das zweite Grenzbeispiel ins Auge, welches auch bei der Anthracenoxydation annähernd gegeben ist, so sieht man sofort, dass der „Reaktionsraum" nicht durch das Gesamtvolumen der reagierenden Flüssigkeit dargestellt wird, sondern er beschränkt sich auf die Phasengrenzschicht, allgemein genommen, nur auf einen Teil derselben

$$R = O \frac{\delta}{a} \tag{7}$$

(O ist die wirkende Oberfläche der Phasengrenze, $\frac{\delta}{a}$ ein Bruchteil der Phasengrenzfilmdicke.)

Es ist nun weiters klar, dass die in dem ganzen System in einem gewissen Zeitabschnitt umgesetzte Menge der Ausgangsstoffe um so grösser wird, je grösser der Reaktionsraum ist, d. h. dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Reaktionsraum proportional wird

$$\frac{dx}{dt} = \text{const} \cdot R. \tag{8}$$

Bei der verfolgten Reaktion zwischen der Anthracensuspension und der Chromsäurelösung haben die festen Anthracenteilchen eine gewisse Oberfläche und das System einen gewissen Reaktionsraum. Die Änderung derselben wird offenbar durch die Änderung der Menge des angewendeten Anthracens erzielt. Die erste Näherung führt zu einer Proportionalität zwischen dem Reaktionsraum (Reaktionsgeschwindigkeit) und der Anthracenmenge (bei sonst gleichen Bedingungen, vor allem beim gleichen Dispersionsgrade der Suspension). Die entsprechenden Versuche mit der feinen Suspension bei 70° und 90° sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Wie man sieht, ist die Forderung annähernd erfüllt; eine einseitige Abweichung von durchschnittlich 8% kann durch Einflüsse

Tabelle 5.

Versuch Nr.	6	19	1	18
Temperatur °C	70		90	
Menge m des angewandten Anthracens in g	5	2·7	5	2·7
$k \cdot 10^4$	51	34	219	126
$\frac{m_2}{m_1}$ in Prozent	54		54	
$\frac{k_2}{k_1}$ in Prozent	66		58	

zweiter Ordnung erklärt werden (bei geringer Menge haben die einzelnen Teilchen eine grössere Freiheit).

Die Vergrösserung des Reaktionsraumes kann man aber auch derart erreichen, dass man bei der gleichen Menge Anthracen den Dispersionsgrad erhöht. Bekanntlich ist die Oberfläche eines Stoffes (Masse m, spez. Gewicht s), welche in gleichen Teilchen vom Durchmesser d zerteilt wird, durch folgenden Ausdruck gegeben

$$O = \frac{6\,m}{s \cdot d}. \tag{9}$$

Bei unseren Versuchen war $m = 5$ g, $s = 1{\cdot}24$, die Temperatur betrug 90°. Tabelle 6 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	20	16	1
Korngrösse, Durchmesser in cm	0·125	0·0812	0·0137
Oberfläche in cm²	200	300	1780
$k \cdot 10^4$	11	25	219

Die Konstante k steigt tatsächlich bei gleicher Menge Anthracen und unter sonst gleichen Bedingungen mit dem Dispersionsgrad der Suspension; sie steigt aber nicht proportional der berechneten Oberfläche, sondern viel rascher. Während sich die Oberfläche im Verhältnis 1 : 1·5 : 9 vergrössert, wächst die Konstante im Verhältnis 1 : 2·3 : 20.

Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung soll noch auf eine andere Erscheinung aufmerksam gemacht werden. Wie es bereits im Abschn. 1 an mehreren Beispielen bestätigt wurde, verläuft eine jede CrO_3-Reduktion als Reaktion erster Ordnung. Diese Tatsache erscheint bei einer Grenzflächenreaktion sehr merkwürdig, wenn man

bedenkt, dass die bei dem Vorgang ursprünglich vorhandene Oberfläche der Phasengrenze abnimmt, und zwar in dem Masse, wie sich die Oberfläche eines jeden Anthracenkörnchens durch die in die Reaktion eingetretene Menge verringert.

Nimmt man an, dass in der Gleichung

$$-\frac{dx}{dt} = kOx \qquad (10)$$

$\left(x \text{ ist die Menge } CrO_3,\ x = \frac{cV \cdot CrO_3}{1000}\right)$ die Oberfläche O als Funktion von x auftritt, so hat diese Funktion folgende Gestalt

$$O = f(x) = k''(ax+b)^{2/3}, \qquad (11)$$

wo $a = \frac{A^{en}}{2\,CrO_3}$, b der Überschuss von Anthracen dem CrO_3-Äquivalent gegenüber ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet sich dann zu

$$-\frac{dx}{dt} = k'''(ax+b)^{2/3} \cdot x \qquad (12)$$

und integriert lautet diese Gleichung

$$p^2 k''' \Delta t = \sqrt{3}\, \Delta \operatorname{arc\,tg} \frac{2z+p}{p\sqrt{3}} + \frac{1}{2} \Delta l_{\text{nat}} \frac{z^2+zp+p^2}{(z-p)^2}, \qquad (13)$$

wo

$$z = (ax+b)^{1/3} \quad \text{und} \quad p = b^{1/3} \text{ ist}^{1}).$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von k''' sollten im Zusammenhang mit der in der Reaktion sich verminderten Oberfläche[2]) konstant sein, was aber nicht der Fall ist.

Bedenkt man ferner, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberfläche tatsächlich bestätigt wurde, so müsste man annehmen, dass sich bei dem Vorgang ein Faktor geltend macht, der den Einfluss der Verminderung der Oberfläche kompensiert.

Es ist selbstverständlich, dass das vorhandene experimentelle Material einen Schluss über diese Erscheinung, zumal über die Ursache der ersten Ordnung der Reaktion bei stetiger Abnahme der Oberfläche nicht zulässt[3]), immerhin dürften einige Bemerkungen am Platze sein.

---

[1]) Bemerkung bei der Korrektur: Inzwischen fanden wir, dass eine ähnliche Gleichung für die Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten auch von Hixson und Crowell, Ind. eng. Chem. **23**, 923. 1931 theoretisch abgeleitet worden ist.

[2]) Die Reaktion wurde in den meisten Fällen so weit verfolgt, bis die Anthracenmenge auf ein Viertel der ursprünglich vorhandenen gesunken ist, was mit einer Verkleinerung der Oberfläche auf etwa 0·4 der ursprünglichen verknüpft ist.

[3]) Wir behalten uns vor, die angedeuteten Erscheinungen weiter zu verfolgen.

Bei der sich zuerst aufdrängenden Vermutung, dass die Reaktion, die effektiv monomolekular verläuft, tatsächlich von einer anderen Ordnung ist, so dass die Überlagerung jener inneren Reaktionsordnung durch den Einfluss der Oberfläche zu der beobachteten Reaktionsordnung führt, müsste man annehmen, dass diese wirkliche Ordnung $^1/_3$ ist (bei äquivalenter Menge von Anthracen und CrO_3), was allerdings nicht leicht zu erklären sein würde (Adsorptionserscheinungen). Auch die Möglichkeit, dass die bei der Reaktion sich bildende neue Oberfläche (des Anthrachinons) irgendeinen katalytischen Einfluss ausübt, wird kaum gegeben sein. Die im vorausgehenden betrachtete Einwirkung der Korngrösse, die bedeutend grösser ist, als es der Zunahme der Oberfläche entspricht, lässt die Vermutung zu, als ob auch der Krümmungsradius der Oberfläche nicht ohne Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit wäre. Die innere Feinstruktur des Vorgangs in einem derartigen Dreiphasensystem ist zweifellos auch aus dem Grunde unklar, da man nähere Vorstellungen über die Beschaffenheit der Oberfläche und ihrer Umgebung entbehrt, wenn man bedenkt, dass die Oberfläche eines Anthracenkörnchens durch das sich ausscheidende Anthrachinon umhüllt wird. Wahrscheinlich ist die entstehende Kruste, insofern sie an dem Körnchen hängen bleibt, nicht kompakt, sondern bedeutet für den Stofftransport ein siebartiges Hindernis, dessen Grösse — abgesehen von den anderen Einflüssen — sicherlich auch vom Reaktionsstadium und von der Teilchengrösse abhängig sein würde.

6. Der Temperaturkoeffizient.

Bei den Temperaturen von 60° bis 90° wurden die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Auch wenn die übrigen Bedingungen variiert wurden, ergaben die Versuche eine gleiche charakteristische Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur. Als Beispiel sind einige Ergebnisse in Tabelle 7 wiedergegeben. Es wurde die feine Suspension angewendet, das Gesamtvolumen betrug 500 cm³.

Tabelle 7.

Temperatur °C	$k \cdot 10^4$ Verhältnis A^{en}: $K_2Cr_2O_7$		Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta k}{k \Delta t}$	
	<1	>1		
60	23	—		
70	50	39	0·117	—
80	103	78	0·106	0·100
90	219	169	0·113	0·116

Es wurde eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstante von 11% pro Grad als Durchschnitt berechnet. Der ziemlich hohe Wert weist sehr wahrscheinlich darauf hin, dass der Temperaturkoeffizient lediglich dem chemischen Vorgang an der Grenzfläche zuzuschreiben ist[1]. Nicht ohne Interesse ist aber die Tatsache, dass bei der Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe in jenem Temperaturbereich, wo dieser Vorgang als Reaktion erster Ordnung verläuft (bei höherer Temperatur) ein ebenfalls grosser Temperaturkoeffizient (9% pro Grad) ermittelt wurde[2]).

Die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungswärme von 18000 cal entspricht wahrscheinlich nicht genau der wahren Aktivierungswärme der Reaktion; sie gestattet jedoch einen Überblick über die energetischen Hemmungen dieses Vorgangs.

7. Essigsäure.

Wegen der ausserordentlich geringen Löslichkeit von Anthracen in Wasser (verdünnte Schwefelsäure) kommt die etwaige Diffusion desselben durch die Diffusionsschicht nicht in Betracht. Die Reaktion spielt sich lediglich knapp an der Trennungsfläche ab.

Wird nun zu der Lösung ein Stoff hinzugegeben, der imstande ist, die Löslichkeit des Anthracens zu erhöhen, so kann man erwarten, dass dadurch auch der Reaktionsraum vergrössert wird, indem das Anthracen von der festen Phase in die Grenzschicht diffundieren kann.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	6 und 12	16 und 17
Temperatur °C	70	90
Korngrösse (Suspension)	fein	mittel
$k \cdot 10^4$ ohne Essigsäure	50	25
$k \cdot 10^4$ 10% Essigsäure	128	182

[1]) In derartigen Fällen, wo der Vorgang — was seine Geschwindigkeit anbelangt — nur durch Diffusion beherrscht ist, beträgt der Temperaturkoeffizient sehr regelmässig ungefähr 2·7% pro Grad (Nernst, Brunner, Jablczynski usw.). Es ist jedoch in einem Beispiel bei der Auflösungsgeschwindigkeit von Rohrzucker in Wasser auch ein Temperaturkoeffizient von 4·3% pro Grad gefunden worden (Netuka, Z. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52**, 289. 1927/28). Die angewandte Methode lässt allerdings die Vermutung zu, dass der gefundene Temperaturkoeffizient nicht ausschliesslich dem Diffusionsvorgang zugehört. [2]) Marc, Z. physikal. Ch. **73**, 685. 1910.

Eine derartige Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, z. B. mittels Essigsäure, ist in der Praxis wohl bekannt und wurde auch durch die in der Tabelle 8 angegebenen Versuche bestätigt.

Zusammenfassung.

Die Oxydation von Anthracen in Suspension mittels Chromsäure wurde kinetisch untersucht. Die Reaktion verläuft bei allen Bedingungen, unter denen sie vorgenommen wurde, formal als Reaktion erster Ordnung.

Es wurde der Einfluss der Rührintensität, des Volumens der Flüssigkeit, des Verhältnisses Anthracen: CrO_3, der Oberfläche (Teilchengrösse der Suspension) und der Essigsäure an einigen Beispielen wiedergegeben.

Es ergab sich, dass die Reaktion alle Merkmale einer Grenzflächenreaktion trägt, wobei sich auch die Diffusion geltend macht, dass jedoch einige Erscheinungen auftreten, die auf eine komplizierte Natur des Vorgangs hinweisen und deren bindende Erklärung auf Grund des Versuchsmaterials nicht möglich ist (besonders die erste Ordnung der Reaktion bei stetiger Abnahme der Grenzoberfläche).

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt 11% pro Grad, und die daraus berechnete Aktivierungswärme 18000 cal.

Prag und Aussig (ČSR), im Dezember 1931.

Studien über Ionenverteilungskoeffizienten. II.

Löslichkeiten von Tetraäthylsilan und Tetraäthylammoniumhalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

Niels Bjerrum und Edward Józefowicz.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule in Kopenhagen.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 31.)

Die Verteilung von Tetraäthylsilan zwischen Dampf und Flüssigkeit wird für Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Benzol bei 20°, 35° und teilweise bei 50° bestimmt. In denselben fünf Lösungsmitteln werden die Löslichkeiten der Tetraäthylammoniumhalogenide (Chlorid, Bromid, Jodid) bei 20° und 35° untersucht. Diese Daten werden zur Prüfung einiger Formeln angewandt, die aus der Theorie der Ionenverteilungskoeffizienten von Bjerrum und Larsson abgeleitet werden.

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren haben Bjerrum und Larsson[1]), in Entwicklung der Anschauungen von Fajans[2]) und Born[3]) über die Lösungsarbeit der Ionen, eine Theorie der Ionenverteilungskoeffizienten aufgebaut. Nach dieser Theorie lässt sich der Verteilungskoeffizient eines Ions zwischen zwei Medien in zwei Teile zerlegen. Der eine hängt von der elektrischen Ladung des Ions ab, der andere stammt von anderen Kräften, die zwischen den Molekeln und Ionen wirken, ausser den elektrischen. Dieser letztere kann nach Bjerrum und Larsson dem Verteilungskoeffizienten eines Stoffes, welcher den untersuchten Ionen ähnlich gebaut, aber ungeladen ist, gleichgesetzt werden. Der elektrische Teil kann dagegen mit Hilfe von Borns Formel für die Lösungsarbeit der Ionen berechnet werden. Die Verfasser geben folgende Formel für den Ionenverteilungskoeffizienten:

$$\ln K_2^1 = \frac{\varepsilon^2}{2rkT}\left[\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right] + \ln K'^1_2$$

oder

$$\log_{10} K_2^1 = P = \frac{0{,}4343\,\varepsilon^2}{2rkT}\left[\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right] + P'^1_2,$$

---

[1]) N. Bjerrum und E. Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 358. 1927. N. Bjerrum, Trans. Farad. Soc. **23**, 445. 1927. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1091. 1929. [2]) K. Fajans, Naturw. **9**, 1. 1921. [3]) M. Born, Z. Physik **1**, 45. 1920.

wo K_2^1 und K'^1_2 die Verteilungskoeffizienten der Ionen bzw. der unelektrischen Molekeln zwischen den Medien 1 und 2, ε und r die elektrische Ladung und Radius der Ionen, k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur und D_1 und D_2 die Dielektrizitätskonstanten der beiden Medien bedeuten. Die Grösse $P = \log_{10} K$ wird von BJERRUM als Verteilungsexponent bezeichnet.

BJERRUM und LARSSON stellen fest, dass das vorliegende Tatsachenmaterial über die Ionenverteilungskoeffizienten zu spärlich ist, um die Gültigkeit der obigen Formel zu prüfen. Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um dieses Material zu ergänzen. Es wurden die Verteilungskoeffizienten von Tetraäthylammoniumhalogeniden durch Bestimmung ihrer Löslichkeit in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Benzol untersucht. In den Edelgasen haben wir unelektrische Stoffe, deren Moleküle den Halogenionen ähnlich gebaut sind. Als unelektrischer Stoff, dessen Moleküle ähnlich den Tetraäthylammoniumionen aufgebaut sind, wurde Tetraäthylsilan gewählt. Es wäre natürlich besser gewesen, anstatt dessen das Tetraäthylmethan zu benutzen, da das Kohlenstoffatom dem Stickstoffatom näher steht als das Siliciumatom. Jedoch bietet die Herstellung des Tetraäthylmethans so grosse Schwierigkeiten, dass es bis jetzt noch nicht in genügend reinem Zustand hergestellt wurde[1]) und auch seine analytische Bestimmung würde wahrscheinlich Schwierigkeiten machen. Es ist nicht zu erwarten, dass die Ersetzung des zentralen *C*-Atoms durch ein *Si*-Atom von grösserer Bedeutung für die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sein kann.

2. Darstellung und Reinigung der Stoffe.

Tetraäthylsilan wurde nach einer von BYGDEN[2]) für Tetramethylsilan angegebenen Methode durch Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf überschüssiges Äthylmagnesiumbromid dargestellt. Die Äthylverbindung bildet sich jedoch viel schwieriger als die Methylverbindung, und es zeigte sich notwendig, den Äther zu verdampfen und das Reaktionsgemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen, um die Reaktion zu Ende zu führen. Das Rohprodukt wurde durch Behandlung mit Natronlauge von 1 bis 2% $Si(C_2H_5)_3Cl$ befreit, darauf mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig gereinigt und im

[1]) Vgl. G. T. MORGAN, S. R. CARTER und A. E. DUCK, J. chem. Soc. London 127, 1252. 1925. [2]) A. BYGDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2640. 1911.

Vakuum rektifiziert (50° bei 19·5 mm Druck). Das Produkt wies folgende Dichte und Brechungsvermögen auf: d_4^t bei 20° 0·7658, bei 35° 0·7545, bei 50° 0·7430; n_D^t bei 17·4° 1·42770, bei 19·5° 1·42690 und bei 21·7° 1·42600. Diese Werte stimmen mit denen früherer Forscher genügend überein.

Tetraäthylammoniumjodid. Ein Präparat von Kahlbaum wurde aus 50%igem Alkohol umkristallisiert und mit absolutem Alkohol gewaschen.

Tetraäthylammoniumbromid wurde aus dem Jodid durch längeres Schütteln seiner wässerigen Lösung mit einem Überschuss (150% der theoretischen Menge) von frisch gefälltem und gewaschenem Silberbromid dargestellt. Nachdem in Lösung kein Jodid mehr nachzuweisen ist, was nach etwa 20 bis 24 Stunden Schütteln der Fall ist, wird die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol versetzt, abermals stark eingeengt und das Bromid mit Aceton gefällt. Die Kristalle werden abgesaugt und ein paar mal möglichst schnell mit wasserfreiem Aceton gewaschen, denn das Bromid ist recht hygroskopisch.

Tetraäthylammoniumchlorid wird in derselben Weise wie das Bromid aus $N(C_2H_5)_4J$ und $AgCl$ hergestellt. Die Umsetzung geht hier viel schneller und ist schon nach einigen Stunden vollendet.

Alle drei Salze wurden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zu konstantem Gewicht getrocknet und in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd im Dunkeln aufbewahrt.

Die Analyse der Salze nach Volhard ergab folgenden Reinheitsgrad:

Tetraäthylammoniumchlorid 99·8%,
Tetraäthylammoniumbromid 99·7%,
Tetraäthylammoniumjodid 99·7%.

Methylalkohol. Kahlbaums Methanol „zur Analyse" wurde nach dem Verfahren von Bjerrum und Zechmeister[1]) mit frisch bereiteten Magnesiumspänen entwässert.

Äthylalkohol wurde durch zweimalige Behandlung mit frisch gebranntem Kalk entwässert ($n_D^{17·4} = 1·36237$).

Aceton. Mercks Präparat „pro analysi" wurde mit Kaliumcarbonat entwässert. Nachdem es im Vakuum unter Benutzung einer

1) N. Bjerrum und L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 894. 1923.

125 cm hohen Deflegmationskolonne von K_2CO_3 abdestilliert war, wurde es durch eine ähnliche Destillation ohne K_2CO_3 rektifiziert ($n_D^{17 \cdot 9} = 1 \cdot 35987$; spezifische Leitfähigkeit $< 10^{-9}$).

Benzol. Es wurde Kahlbaums Benzol „zur Analyse" benutzt, welches einen Schmelzpunkt von 5·45° und ein Brechungsvermögen $n_D^{22} = 1 \cdot 49966$ aufwies.

Für die Löslichkeitsbestimmungen der $N(C_2N_5)_4^{\cdot}$-Salze wurde es über Natrium getrocknet und überdestilliert.

3. Bestimmung der Mischbarkeit des Tetraäthylsilans mit anderen Flüssigkeiten.

Da die Mischbarkeit des Tetraäthylsilans mit den untersuchten Flüssigkeiten sehr grosse Unterschiede aufweist, mussten verschiedene Methoden zu ihrer Bestimmung angewandt werden, die im folgenden samt den Versuchsergebnissen geschildert werden.

a) Äthylalkohol, Aceton, Benzol.

Mit diesen Flüssigkeiten ist das Tetraäthylsilan bei den Versuchstemperaturen in allen Verhältnissen mischbar. Zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten galt es also, die Partial- und Totaldampfdruckkurven der betreffenden binären Flüssigkeitsgemische zu bestimmen. Dies geschah nach der dynamischen Methode, welche in der letzten Zeit unter anderen von Dobson[1]) zur Bestimmung der Sättigungsdrucke von Äthylalkohol-Wassergemischen benutzt wurde. Luft wurde durch das Flüssigkeitsgemisch in kleinen Blasen geleitet, passierte dann eine mit Kohlensäureschnee stark gekühlte Vorlage, wo sie ihren Dampfgehalt zurückliess. Danach sammelte man sie in einem Behälter über Wasser, wo ihr Volumen gemessen wurde. Aus diesem Volumen, sowie aus der Menge und Zusammensetzung des Destillats in der Vorlage lässt sich der Totaldampfdruck π sowie die Partialdrucke der beiden Komponenten p_1 und p_2 unter Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze nach folgenden Formeln berechnen:

$$\pi = \frac{\pi'}{1 + \frac{\pi'}{B}}; \left(\pi' = M \frac{RTB}{v(B-w)}\right); p_1 = \frac{\pi m_1}{M}; p_2 = \frac{\pi m_2}{M}.$$

T bedeutet hier die absolute Temperatur der Luft im Behälter, v ihr Volumen, B den Barometerstand und w den Sättigungsdruck des

[1]) H. J. E. Dobson, J. chem. Soc. London 127, 2866. 1925.

Wasserdampfes bei der Temperatur T; schliesslich sind m_1 und m_2 die Anzahl Grammol der beiden Komponenten im Destillat und $M = m_1 + m_2$.

Die Zusammensetzung des Destillats wurde refraktometrisch nach der von v. ZAWIDZKI[1]) beschriebenen Methode ermittelt. Zur Bestimmung des Brechungsvermögens bediente man sich eines PULFRICHschen Refraktometers.

Im folgenden sind die Resultate der Messungen in Tabellen wiedergegeben.

Tabelle 1.

Tetraäthylsilan (A)—Äthylalkohol (B).

t^0 C	Molproz. $Si(C_2H_5)_4$ Fl.	Dampf	p_A	p_B	π	α_A
20	0·0	0·0	0·0	43·45	43·45	—
	5·36	4·52	1·97	41·65	43·62	2·576
	10·06	6·13	2·67	40·93	43·60	2·449
	24·68	7·64	3·25	39·31	42·56	—
	50·22	8·11	3·38	38·34	41·72	—
	71·80	8·31	3·34	36·85	40·19	—
	92·20	9·98	3·42	30·86	34·28	—
	96·96	16·64	(3·96)	19·83	23·79	—
	100·00	100·00	3·66	0·0	3·66	—
					Mittel:	2·51
35	0·0	0·0	0·0	101·15	101·15	—
	4·74	4·24	4·39	99·16	103·55	2·606
	10·48	6·05	6·12	97·42	103·54	2·376
	29·34	7·28	7·39	94·12	101·51	—
	56·74	7·98	7·82	90·20	98·02	—
	75·10	8·44	8·02	87·00	95·02	—
	89·02	10·11	8·40	74·73	83·13	—
	96·62	14·68	8·56	49·76	58·32	—
	100·00	100·00	8·70	0·0	8·70	—
					Mittel:	2·49
50	0·0	0·0	0·0	220·25	220·25	—
	5·01	4·17	9·30	213·6	222·9	2·502
	9·94	5·72	12·66	208·7	221·4	2·318
	24·25	7·28	15·74	200·4	216·1	—
	49·48	8·04	16·65	190·55	207·2	—
	71·46	8·69	17·69	185·8	203·5	—
	93·33	11·23	18·50	146·2	164·7	—
	96·05	14·37	18·95	113·3	132·2	—
	100·00	100·00	19·43	0·0	19·43	—
					Mittel:	2·41

[1]) J. v. ZAWIDZKI, Z. physikal. Ch. 35, 129. 1900.

Tabelle 2.

Tetraäthylsilan (*A*)—Aceton (*B*).

t °C	Molproz. $Si(C_2H_5)_4$		p_A	p_B	π	α_B
	Fl.	Dampf				
20	0·0	0·0	0·0	185·4	185·4	—
	4·37	0·43	0·78	179·7	180·5	—
	10·31	0·92	1·62	174·8	176·4	—
	24·09	1·42	2·39	165·4	167·8	—
	49·91	1·61	2·54	155·4	157·9	—
	73·60	2·26	3·01	130·2	133·2	1·805
	90·40	4·15	3·50	81·0	84·5	1·854
	95·88	8·51	3·64	39·2	42·8	1·778
	100·00	100·00	3·66	0·0	3·66	—
					Mittel:	1·81
35	0·0	0·0	0·0	352·3	352·3	—
	4·65	0·65	2·21	338·2	340·4	—
	9·92	1·05	3·49	329·3	332·8	—
	25·12	1·68	5·26	309·0	314·2	—
	50·58	2·01	5·86	286·0	291·9	—
	77·51	3·33	7·47	217·1	224·6	1·678
	89·47	5·49	8·32	143·1	151·4	1·687
	96·84	11·12	8·43	67·4	75·8	1·919
	100·00	100·00	8·70	0·0	8·7	—
					Mittel:	1·76

Tabelle 3.

Tetraäthylsilan (*A*)—Benzol (*B*).

t °C	Molproz. $Si(C_2H_5)_4$		p_A	p_B	π	α_B
	Fl.	Dampf				
20	0·0	0·0	0·0	75·81	75·81	—
	5·49	0·60	0·44	72·84	73·28	—
	10·78	1·14	0·80	69·23	70·03	—
	23·10	1·92	1·23	62·43	63·68	—
	50·25	4·35	2·08	45·73	47·81	0·7631
	76·71	11·09	2·92	24·74	27·66	0·5733
	88·96	20·74	3·36	12·82	16·18	0·5388
	100·00	100·00	3·66	0·0	3·66	
					Mittel:	0·625
35	0·0	0·0	0·0	150·8	150·8	
	5·36	0·60	0·86	143·5	144·3	—
	7·60	0·86	1·23	141·2	142·4	—
	25·50	2·47	3·02	119·5	122·5	—
	50·08	5·39	4·97	87·3	92·3	—
	75·83	12·36	6·74	47·8	54·5	0·590
	91·79	28·42	8·03	20·2	28·2	0·470
	100·00	100·00	8·70	0·0	8·7	0·582
					Mittel:	0·55

Tabelle 3 (Fortsetzung).

t °C	Molproz. $Si(C_2H_5)_4$		p_A	p_B	π	α_B
	Fl.	Dampf				
50	0·0	0·0	0·0	276·3	276·3	—
	9·59	1·13	2·89	252·5	255·4	—
	24·48	2·80	6·27	217·5	223·8	—
	48·74	6·19	10·44	158·3	168·7	0·467
	74·93	14·58	14·87	87·1	102·0	0·409
	90·64	32·20	17·62	37·1	54·7	0·439
	100·00	100·00	19·43	0·0	19·43	—
					Mittel:	0·44

Die Fig. 1 bis 3 stellen den Verlauf der Partial- und Totaldampfdruckkurven der verschiedenen binären Gemische bei 35° dar. Bei den anderen Temperaturen gibt der Verlauf der Kurven ein ganz ähnliches Bild.

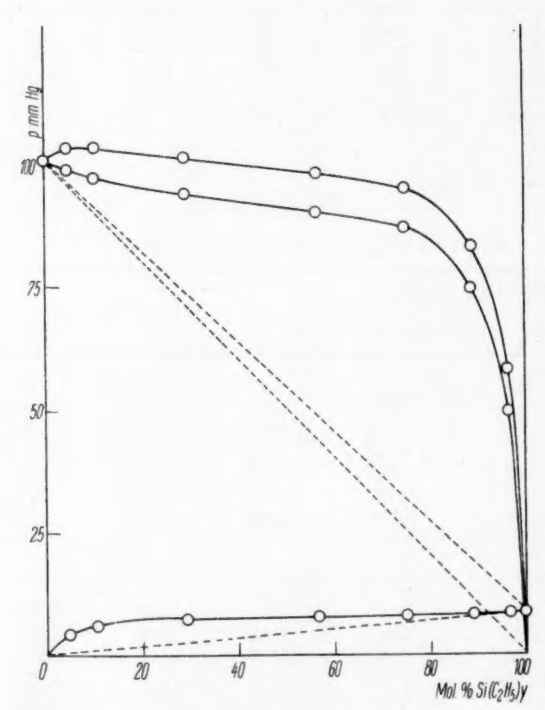


Fig. 1.
Dampfdruckkurven des Gemisches $Si(C_2H_5)_4—C_2H_5OH$ bei 35°.

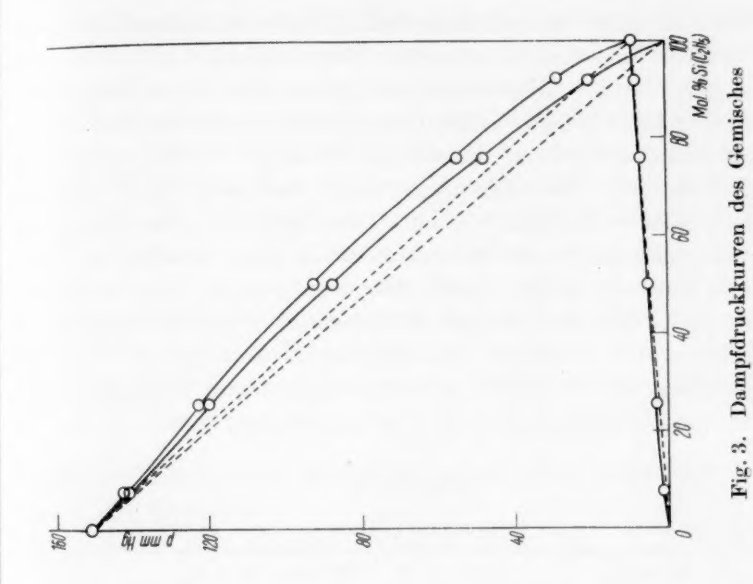


Fig. 3. Dampfdruckkurven des Gemisches $Si(C_2H_5)_4$—C_6H_6 bei 35°.

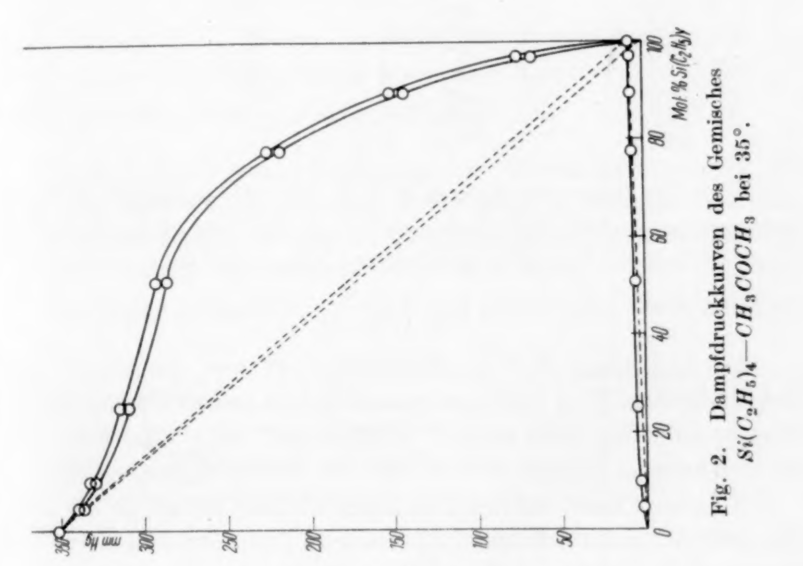


Fig. 2. Dampfdruckkurven des Gemisches $Si(C_2H_5)_4$—CH_3COCH_3 bei 35°.

b) Methylalkohol.

Tetraäthylsilan ist mit Methylalkohol nur bei höheren Temperaturen in allen Verhältnissen mischbar. Bei niedrigeren (unter etwa 77°) ist die gegenseitige Mischbarkeit begrenzt. Zu ihrer Bestimmung wurden gewogene Mengen beider Komponenten in kleinen Einschmelzflaschen langsam in einem Wasserbade erwärmt, bis eine vollständige Vermischung der beiden flüssigen Phasen stattfand. Beim Abkühlen trat dann wieder Entmischung ein. Die abgelesenen Mischungs- und Entmischungstemperaturen stimmten nicht ganz überein, und zwar lagen die letzteren immer etwas unter den ersteren. Bei niedrigeren Temperaturen war der Unterschied grösser und betrug bis zu 1°, um in der Nähe der kritischen Mischungstemperatur auf 0·1° bis 0·2° herabzufallen. Die in Tabelle 4 unter t angegebenen Mischungstemperaturen sind Mittelwerte aus den beiden Ablesungen.

Tabelle 4.

Mischbarkeit von Tetraäthylsilan und Methylalkohol.

Molproz. $Si(C_2H_5)_4$	t^0 C	Molproz. $Si(C_2H_5)_4$	t^0 C
3·5	10·5	39·4	77·3
4·7	29·0	50·3	77·5
6·7	45·0	51·2	77·3
7·5	48·7	63·45	74·8
8·7	58·1	76·1	71·3
10·6	63·6	88·3	62·1
14·9	69·9	95·6	22·0
24·9	75·0		

Aus den Daten der Tabelle 4 kann man die kritische Mischungstemperatur zu etwa 77·6° bestimmen, entsprechend einem Gehalt von rund 46 Molproz. (= 80 Gewichtsproz.) Tetraäthylsilan.

c) Wasser.

Die Löslichkeit des Tetraäthylsilans in Wasser, wie es auch wegen der Ähnlichkeit jenes Stoffes mit den Kohlenwasserstoffen zu erwarten war, ist so gering, dass es nicht möglich war, sie auf direktem Wege zu bestimmen. Deshalb wurde folgendes Verfahren angewandt.

2 Liter Wasser wurden mit einer kleinen Menge (2 bis 5 cm³) Tetraäthylsilan im Scheidetrichter längere Zeit vorsichtig geschaukelt und dann im Luftthermostaten zum Absetzen bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Danach wurde das mit Tetraäthylsilan gesättigte

Wasser in einen anderen Scheidetrichter, der 5 cm³ reines Toluol enthielt, abgelassen und mit dem Toluol kräftig geschüttelt, um das gelöste Tetraäthylsilan zu extrahieren, worauf das Wasser abgelassen wurde. Diese Operation wurde noch zweimal mit je 2 Liter Wasser durchgeführt, so dass sich schliesslich im Toluol die Menge Tetraäthylsilan ansammelte, welche 6 Liter Wasser zu sättigen vermag. Diese Menge wurde durch Messung des Volumens und des Brechungsvermögens der zurückgebliebenen Toluollösung bestimmt. Die Änderung des Brechungsvermögens, welche das Toluol selbst durch Schütteln mit Wasser erfährt, sowie auch die Menge, welche an den Wänden des Scheidetrichters haften bleibt, wurde in Blindversuchen bestimmt und in den Rechnungen berücksichtigt.

Als Beispiel einer Bestimmung sei folgender Versuch angegeben, der bei 20° ausgeführt wurde.

Menge des Toluols nach Extraktion von 6 Litern wässeriger $Si(C_2H_5)_4$-Lösung	2·4 cm³
Menge, die an den Wänden haften geblieben ist	0·1 „
	2·5 cm³
Bei einer Dichte des Toluols 0·866 beträgt dies	2·165 g
Totale Änderung des Brechungswinkels des Toluols . . .	2·9′
Änderung des Brechungswinkels des reinen Toluols . . .	1·3′
Änderung durch Aufnahme von $Si(C_2H_5)_4$	1·6′

Dies entspricht einer Änderung des Brechungsvermögens um 0·00015 und einem Gehalt von 0·18 % $Si(C_2H_5)_4$. Die Menge des Tetraäthylsilans in 6 Litern gesättigter wässeriger Lösung beträgt also 3·9 mg. In 1 Liter löst sich also 0·65 mg oder $4·5 \cdot 10^{-6}$ Mol.

Die übrigen Zahlen der Tabelle 5 sind auf ähnliche Weise erhalten.

Tabelle 5.

Löslichkeit von Tetraäthylsilan in Wasser.

Versuch Nr.	t^0	$C \cdot 10^6$ Mol/Liter	$C \cdot 10^6$ (Mittelwerte)
1	20	5·0	4·7
2	20	4·5	
3	35	7·6	7·6
4	50	9·0	10·4
5	50	11·8	

4. Berechnung der Verteilungskoeffizienten.

Wir gehen nun dazu über, die Verteilungskoeffizienten des Tetraäthylsilans zwischen den untersuchten Lösungsmitteln zu berechnen. Zunächst wollen wir die Verteilungskoeffizienten zwischen je einem Lösungsmittel und der damit im Gleichgewicht stehenden Dampfphase ermitteln.

In den folgenden Tabellen werden die Verteilungskoeffizienten stets so angegeben, dass die Konzentration in der Dampfphase im Nenner steht.

a) Äthylalkohol, Aceton, Benzol.

Als Verteilungskoeffizient K des Tetraäthylsilans zwischen einer Flüssigkeit, mit der es sich in allen Verhältnissen mischt, und dem Dampfraum bezeichnen wir den Grenzwert des Verhältnisses der Konzentrationen (in Mol pro Liter gerechnet) von Tetraäthylsilan in der flüssigen Phase (c_f) und in der Dampfphase (c_d) bei Annäherung an die Konzentration Null.

Für diese Grösse können wir schreiben

$$K = \lim_{c_d \to 0} \left(\frac{c_f}{c_d}\right) = RT \frac{1000\, d}{M} \left(\frac{N}{p}\right)_{N \to 0}. \tag{1}$$

Hier ist d das spez. Gewicht und M das Molekulargewicht von Äthylalkohol (bzw. Aceton, Benzol). N ist der Molenbruch von Tetraäthylsilan in der flüssigen Phase und p sein Partialdruck in der Dampfphase.

Nach Heitler[1]) kann man für den Partialdruck p der Komponente eines flüssigen binären Gemisches setzen:

$$p = p^0 N e^{-\frac{\lambda}{RT}(1-N)^2}. \tag{2}$$

p^0 bedeutet hier den Dampfdruck der reinen Komponente und λ die Mischungswärme eines Mols dieser Komponente mit einer unendlichen Menge der zweiten. Da uns die theoretische Bedeutung dieser Grösse hier nicht interessiert, wollen wir den Ausdruck $-\frac{\lambda}{RT}$, der nach Heitlers Voraussetzungen bei konstanter Temperatur im ganzen Mischungsgebiet konstant und für beide Komponenten gleich sein soll, einfach mit α bezeichnen. Gleichung (2) nimmt damit folgende Gestalt an:

$$p = p^0 N e^{\alpha(1-N)^2} \tag{3}$$

und für $N \to 0$

$$\left(\frac{p}{N}\right)_{N \to 0} = p^0 e^{\alpha}. \tag{4}$$

[1]) W. Heitler, Ann. Physik (4) 80, 629. 1926.

Dies, in Gleichung (1) eingesetzt, gibt schliesslich folgenden Ausdruck für den Verteilungskoeffizienten:

$$K = RT \frac{1000\,d}{M\,p^0_{Si(C_2H_5)_4}\,e^{\alpha}}. \tag{5}$$

HEITLER[1]) betont, dass seine Formel nur für Gemische unpolarer Flüssigkeiten theoretisch begründet ist. Da weder Äthylalkohol noch Aceton dieser Bedingung entsprechen, ist bei ihren Gemischen mit Tetraäthylsilan α, berechnet aus den experimentell gefundenen Partialdrucken, weder ganz konstant noch gleich gross für beide Komponenten. Für unseren Zweck ist es nur wichtig, seinen Wert in der Nähe des Molenbruchs Null von Tetraäthylsilan möglichst genau zu kennen. Bei den verschiedenen Gemischen wurde deshalb zur Berechnung von α etwas verschieden verfahren. Bei Benzolgemischen, wo beide Komponenten den Bedingungen für die Gültigkeit von HEITLERS Formel entsprechen, wurde α aus den Partialdrucken des Benzols berechnet, die viel genauer bestimmt werden konnten als die des Tetraäthylsilans. Aus demselben Grunde wurden bei den Acetongemischen die Partialdrucke des Acetons zur Berechnung von α herangezogen, obwohl dies vom theoretischen Standpunkt weniger berechtigt ist. Bei Alkoholgemischen dagegen, wo eine viel grössere Unsymmetrie in bezug auf beide Komponenten zu erwarten war, wurde α aus den Partialdrucken des Tetraäthylsilans berechnet. In allen Fällen wurden nur die Partialdrucke gebraucht, die kleinen Molenbrüchen N der entsprechenden Komponente zugehören. Bei grösseren N-Werten ist nämlich Gleichung (3) zur Berechnung von α ungeeignet.

Die so berechneten α-Werte sind in der letzten Spalte der Tabellen 1 bis 3 angebracht.

Fig. 4 stellt die Partialdrucke des Tetraäthylsilans in verschiedenen binären Gemischen bei 35° dar. Die ausgezogenen Kurven geben den theoretischen Verlauf des Partialdruckes, berechnet mit den α-Werten aus Tabelle 1 bis 3. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den experimentell bestimmten Drucken. Wie auch zu erwarten war, stimmen nur die Partialdrucke der Benzolgemische im ganzen Mischungsgebiet mit der Theorie überein (Kurve I). Bei Acetongemischen (Kurve II) treten im mittleren Teil der Kurve bedeutende Abweichungen auf. Für Äthylalkoholgemische (Kurve III) nimmt die theoretische Kurve eine S-artige Gestalt an. Nach dieser S-Form zu

[1]) W. HEITLER, loc. cit. Vgl. auch W. HEITLER und K. F. HERZFELD, Z. Elektrochem. **31**, 536. 1925.

urteilen, sollte eine unvollkommene Mischbarkeit vorhanden sein, die aber experimentell nicht festgestellt wurde. Bei Annäherung an den Nullpunkt der Konzentrationsskala passen sich aber die Versuche immer besser der Theorie an, so dass es uns berechtigt erscheint, auch hier HEITLERS Formel als Grundlage zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten nach Gleichung (5) zu benutzen.

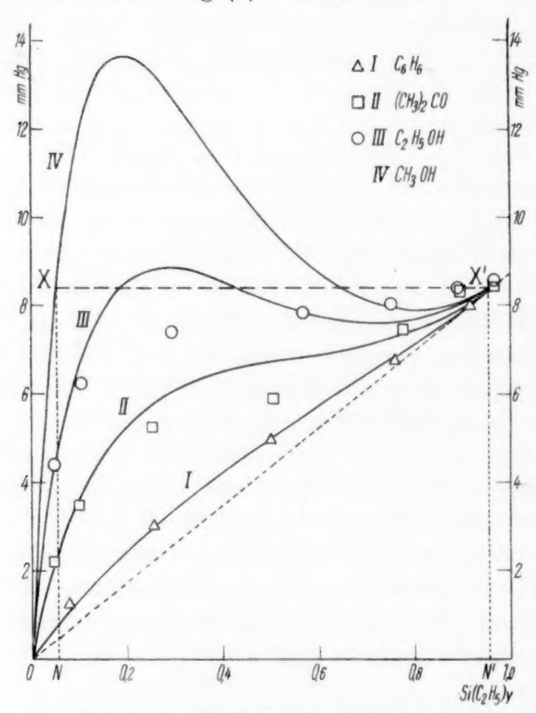


Fig. 4. Partialdampfdrucke des $Si(C_2H_5)_4$ im Gemisch mit verschiedenen Flüssigkeiten bei 35°. Die Abscisse bedeutet den Molenbruch $Si(C_2H_5)_4$.

In Tabelle 6 sind die nach Gleichung (5) berechneten Verteilungskoeffizienten samt den dazu benutzten Daten zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die Verteilungsexponenten P angegeben:

$$P = \log_{10} K.$$

b) Methylalkohol.

Tabelle 6 enthält auch α-Werte und Verteilungskoeffizienten für Methylalkoholgemische. Hier konnte α nicht direkt aus Gleichung (3) berechnet werden, weil die dazu nötigen Partialdampfdrucke nicht

Tabelle 6. **Verteilungskoeffizienten des Tetraäthylsilans zwischen Dampfphase und verschiedenen Flüssigkeiten.**

Flüssigkeit	Temp. °C	d[1]	$p^0_{Si(C_2H_5)_4}$	α	K	P
C_6H_6	20	0·8790	3·66	0·625	30100	4·48
$M = 78·05$	35	0·8628*	8·70	0·55	14100	4·15
	50	0·8466*	19·43	0·44	7240	3·86
CH_3COCH_3	20	0·7908	3·66	1·81	11100	4·05
$M = 58·05$	35	0·7732	8·70	1·76	5060	3·70
C_2H_5OH	20	0·7894	3·66	2·51	6950	3·84
$M = 46·05$	35	0·7763*	8·70	2·49	3090	3·49
	50	0·7633	19·43	2·41	1540	3·19
CH_3OH	20	0·7915	3·66	3·47	3820	3·58
$M = 32·03$	35	0·7782*	8·70	3·22	2140	3·33
	50	0·7650	19·43	2·95	1290	3·11

bekannt waren. Man kommt aber durch folgende Überlegung zum Ziel. Die nach Gleichung (3) berechnete Partialdampfdruckkurve nimmt für teilweise mischbare Flüssigkeiten eine S-artige Gestalt an (Kurve IV in Fig. 4). Der tatsächliche Verlauf der Partialdampfdruckkurve zwischen den Punkten x und x', die den Molenbrüchen N und N' des Tetraäthylsilans in beiden koexistenten flüssigen Phasen entsprechen, wird aber durch eine horizontale Gerade dargestellt (die gestrichelte Gerade xx' in Fig. 4). Für den entsprechenden Partialdruck haben wir nach Gleichung (3):

$$p = p^0 N e^{\alpha(1-N)^2} = p^0 N' e^{\alpha(1-N')^2}. \tag{6}$$

Daraus erhält man für α:

$$\alpha = \frac{\ln \frac{N'}{N}}{[2-(N+N')](N'-N)}. \tag{7}$$

Die so berechneten α-Werte sind zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten K in Tabelle 6 benutzt. Die Molenbrüche N und N' wurden auf graphischem Wege aus den Daten der Tabelle 4 gefunden.

[1] Die Dichtewerte sind nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH (5. Aufl., 1923) angegeben, und zwar für Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol nach den Messungen von YOUNG (Bd. I, S. 278, 271, 273), für Aceton nach den Messungen von PRICE (bei 20°) und HUBBART (bei 35°) (Bd. I, S. 460). Wo die entsprechenden Werte fehlten, wurden sie aus den in den Tabellen für andere Temperaturen angegebenen durch lineare Interpolation gefunden. Die interpolierten Zahlen sind mit Stern versehen.

c) Wasser.

In Tabelle 7 sind schliesslich die Verteilungskoeffizienten des Tetraäthylsilans zwischen Wasser und Dampfraum zusammengestellt. Die Konzentrationen in Wasser (C_w) sind der Tabelle 5 entnommen. Die Konzentrationen in der Dampfphase (C_d) darf man wegen der überaus kleinen gegenseitigen Mischbarkeit der beiden Stoffe, aus den Dampfdrucken des reinen Tetraäthylsilans berechnen. Durch Division je zweier zugehörigen Konzentrationswerte erhält man die unter K angegebeben Zahlen.

Tabelle 7. Verteilungskoeffizienten von $Si(C_2H_5)_4$ zwischen Wasser und Dampfphase.

Temp. °C	$C_w \cdot 10^6$	p_{SiEt4}	$C_d \cdot 10^4$	K	P
20	4·7	3·66	2·0	0·0235	— 1·63
35	7·6	8·70	4·5	0·0169	— 1·77
50	10·4	19·43	9·6	0·0108	— 1·965

Aus den Verteilungskoeffizienten des Tetraäthylsilans zwischen den einzelnen flüssigen Phasen und der Dampfphase kann man leicht die Verteilungskoeffizienten zwischen zwei beliebigen flüssigen Phasen durch Quotientenbildung berechnen.

5. Löslichkeiten der Tetraäthylammoniumsalze.

Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Das Lösungsmittel wurde mit einem Überschusse des untersuchten Salzes im Wasserthermostaten bis zum Eintreten des Gleichgewichts geschüttelt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde entweder das in einer abgewogenen Menge Lösung enthaltene Salz gewogen oder das Halogen nach Volhard titriert.

Um den Bodenkörper auf Solvatbildung zu untersuchen, wurde ein Teil davon durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, gewogen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Gewichtsabnahme war in den meisten Fällen so klein, dass sie nur von einem unvollkommenen Entfernen der Mutterlauge stammen konnte. Nur beim Tetraäthylammoniumchlorid, kristallisiert aus Wasser bei 20°, wurde die Bildung eines Tetrahydrats festgestellt.

Versuchsergebnisse.

Die Tabellen 8 bis 11 enthalten die Resultate der Messungen. Unter *d* sind die Dichten der Lösungen angegeben, unter *x* die Löslichkeiten in Gewichtsprozenten, schliesslich unter *S* die Löslichkeiten in Mol pro Liter. Die Zahlen sind Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen, die meist bis auf weniger als 1% übereinstimmen.

Löslichkeiten der Tetraäthylammoniumhalogenide.

Tabelle 8. Aceton als Lösungsmittel.

Bodenkörper	20°			35°		
	d	*x*	*S*	*d*	*x*	*S*
$N(C_2H_5)_4Cl$	0·7913	0·337	$16·1 \cdot 10^{-3}$	0·7742	0·424	$19·8 \cdot 10^{-3}$
$N(C_2H_5)_4Br$	0·7903	0·193	$7·3 \cdot 10^{-3}$	0·7740	0·252	$9·3 \cdot 10^{-3}$
$N(C_2H_5)_4J$	0·7903	0·198	$6·1 \cdot 10^{-3}$	0·7738	0·250	$7·5 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9. Äthylalkohol als Lösungsmittel.

Bodenkörper	20°			35°		
	d	*x*	*S*	*d*	*x*	*S*
$N(C_2H_5)_4Cl$	0·9187	57·6	3·20	0·9163	60·2	3·33
$N(C_2H_5)_4Br$	0·9151	34·6	1·51	0·9288	40·9	1·81
$N(C_2H_5)_4J$	0·7937	0·914	0·0282	0·7848	1·86	0·0569

Tabelle 10. Methylalkohol als Lösungsmittel.

Bodenkörper	20°			35°		
	d	*x*	*S*	*d*	*x*	*S*
$N(C_2H_5)_4Cl$	0·9587	69·9	4·05	0·9543	71·8	4·135
$N(C_2H_5)_4Br$	1·0225	58·3	2·84	1·0315	61·5	3·02
$N(C_2H_5)_4J$	0·8277	9·05	0·292	0·8430	16·14	0·529

Tabelle 11. Wasser als Lösungsmittel.

Bodenkörper	20°			35°		
	d	*x*	*S*	*d*	*x*	*S*
$N(C_2H_5)_4Cl.4\,H_2O$	1·0295	57·8[1]	3·60	—	—	—
$N(C_2H_5)_4Cl$	—	—	—	1·034	75·45	4·71
$N(C_2H_5)_4Br$	1·193	75·5	4·29	1·1935	76·7	4·36
$N(C_2H_5)_4J$	1·0846	27·5	1·16	1·1227	39·55	1·73

[1]) Auf wasserfreies Salz berechnet.

Löslichkeit in Benzol.

Die Löslichkeit der Tetraäthylammoniumsalze in Benzol erwies sich als zu klein, als dass sie nach dem bei anderen Lösungsmitteln gebrauchten Verfahren bestimmt werden konnte. Es wurde deshalb versucht, sie in folgender Weise zu bestimmen. Eine gewisse Menge Benzollösung (etwa 100 cm³) wurde aus dem Löslichkeitskolben abgehebert, gewogen und eingedampft. Der Rückstand, welcher kaum mehr sichtbar war, wurde in Aceton gelöst und die Leitfähigkeit dieser Lösung bestimmt. Unter Zuhilfenahme der Messungen von Walden, Ulich und Busch[1]) konnte daraus die Menge des gelösten Salzes und folglich auch seine Löslichkeit in Benzol berechnet werden. Jedoch gab auch diese Methode keine reproduzierbaren Resultate. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass die Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids in Benzol nicht grösser als 10^{-6} Mol/Liter sein konnte.

Schliesslich wurde versucht, die Löslichkeit durch unmittelbare Leitfähigkeitsbestimmungen in Benzol wenigstens der Grössenordnung nach zu bestimmen.

An die Elektroden des Leitfähigkeitsgefässes von der Kapazität 0·344 wurde eine Spannung von 440 Volt angelegt und die Stromstärke mit einem Spiegelgalvanometer gemessen, dessen Empfindlichkeit $2·55 \cdot 10^{-10}$ Amp. betrug. Mit dieser Anordnung wurde die spezifische Leitfähigkeit K der Benzollösung von $N(C_2H_5)_4J$ bei Zimmertemperatur zu etwa $2 \cdot 10^{-12}$ bestimmt. Die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_∞ lässt sich nach Walden[2]) aus folgender Formel berechnen:

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const} = 0·700,$$

wo η die Zähigkeit des Lösungsmittels bedeutet. Für Benzol ist bei 20° $\eta = 0·00642$[3]) und also $\Lambda_\infty \approx 100$.

Die Ionenkonzentration S in der untersuchten Benzollösung beträgt also:

$$S = \frac{K \cdot 10^3}{\Lambda_\infty} \approx 2 \cdot 10^{-11}.$$

Die Löslichkeit von $N(C_2H_5)_4J$ in Benzol ist wahrscheinlich bedeutend grösser, denn wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante des Benzols ist es zu erwarten, dass ein grosser Teil der Ionen selbst bei sehr grossen Verdünnungen zu neutralen Molekülen assoziieren wird. Wie gross aber die Konzentration der letzteren ist, konnte nicht bestimmt werden.

[1]) P. Walden, H. Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 440. 1926. [2]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **55**, 207. 1906. [3]) Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, S. 128, nach den Messungen von Gartenmeister.

6. Berechnung der Verteilungskoeffizienten.

Aus den Löslichkeitsangaben der Tabellen 8 bis 11 (die S-Werte) kann man durch Quotientenbildung die Verteilungskoeffizienten der Tetraäthylammoniumhalogenide berechnen.

Für Äthylalkohol—Wasser haben BJERRUM und LARSSON[1]) Verteilungsexponenten für die Halogenionen bei 25° berechnet. Korrigieren wir in der von diesen Forschern angegebenen Weise die Verteilungsexponenten der Tetraäthylammoniumhalogenide zwischen Alkohol und Wasser auf unendlich verdünnte Lösungen und benutzen die von ihnen angegebenen Werte für die Verteilungsexponenten der Halogenionen, so erhalten wir folgende Werte für die Verteilungsexponenten des Tetraäthylammoniumions zwischen Wasser und Äthylalkohol (die Konzentration im Alkohol im Nenner):

Aus den Daten für das Chlorid . . . . $P_A^W(NE_4) = 3{\cdot}1$
„ „ „ „ „ Bromid . . . . „ $= 3{\cdot}1$
„ „ „ „ „ Jodid . . . . . „ $= 2{\cdot}6$

Im Mittel $= 2{\cdot}9$.

7. Theorie.

Nach dem von BJERRUM und LARSSON in der Einleitung zitierten Verfahren kann man aus dem für das Tetraäthylammoniumion gefundenen Verteilungsexponenten zwischen Alkohol und Wasser den Radius dieses Ions berechnen. Man kommt dabei zu einem Wert von der Grössenordnung 10^{-9} cm, also einer entschieden zu kleinen Zahl. Dieses unzufriedenstellende Resultat lässt sich in folgender Weise erklären. Es hat sich gezeigt, dass es bei der theoretischen Berechnung von Ionenverteilungskoeffizienten zwischen zwei Medien A und B notwendig ist, mit verschiedenen Ionenradien in A und B zu rechnen. Es genügt nicht, wie BJERRUM und LARSSON es bei der Aufstellung ihrer Formel tun, mit einem Mittelwert der Radien in den zwei Medien zu rechnen. Wir werden später diese Sachlage etwas näher entwickeln und wünschen hier nur daran zu erinnern, dass die Ionenradien, von denen hier gesprochen wird, scheinbare und nicht wahre Werte sind. Deshalb braucht man sich darüber nicht zu wundern, dass die Werte in den verschiedenen Medien etwas verschieden ausfallen.

Rechnen wir mit Verteilungskoeffizienten, nicht zwischen zwei Medien untereinander, sondern zwischen den einzelnen Medien und dem Dampfraum, so kann man die BJERRUM und LARSSONsche Formel

[1]) N. BJERRUM und E. LARSSON, Z. physikal. Ch. **127**, 357. 1927.

unverändert anwenden, indem man dann nur mit dem Ionenhalbmesser in dem betreffenden flüssigen Medium zu rechnen hat.

Wir haben die Berechnungen in folgender Weise durchgeführt. Mit Hilfe der Gittertheorie und der NERNSTschen Dampfdruckformel wurden Werte für die Ionendampfdrucke der festen Salze berechnet. Aus diesen Ionendampfdrucken und aus unseren Löslichkeitsmessungen konnten wir mittlere Ionenverteilungskoeffizienten zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln und dem Dampfraum bestimmen und mit den nach der Theorie berechneten vergleichen.

Die Anwendung der Gittertheorie und der NERNSTschen Dampfdruckformel zur Berechnung der Ionendampfdrucke der festen Salze führt eine bedeutende Unsicherheit in die Berechnungen ein. Wünscht man sich von dieser Unsicherheit zu befreien, so kann man dies erreichen, indem man nachher die Verteilungsexponenten zwischen den Medien berechnet. Aus den ausführlicheren Berechnungen der Verteilungskoeffizienten zwischen den einzelnen Medien und Dampf kann man ja leicht durch Quotientenbildung die Verteilungskoeffizienten zwischen zwei Medien berechnen und die theoretischen Werte mit den experimentellen vergleichen. Bei dieser Operation werden die unsicheren Dampfdrucke eliminiert.

Ist S die molare Konzentration der gesättigten Lösung eines Salzes in einem Medium M und s die molare Konzentration des Salzes in dem gesättigten Ionendampf, so repräsentiert S/s einen mittleren Verteilungskoeffizienten der Ionen des Salzes zwischen M und Dampf. Statt mit der Konzentration S wäre es besser gewesen, mit der Aktivität zu rechnen. Wir besitzen aber für die von uns untersuchten Lösungen zur Zeit noch nicht Daten zur Berechnung der Aktivität. Wir glauben indessen, dass die Aktivitäten der Ionen (abgesehen von den allerkonzentriertesten Lösungen) einigermassen durch die molaren Salzkonzentrationen approximiert werden, indem die interionischen Kräfte und die Solvatationskräfte zwischen Ionen und Lösungsmittel entgegengesetzt wirken und teilweise sich neutralisieren.

Um den Ionendampfdruck des Salzes nach NERNST berechnen zu können, müssen wir zuerst die Ionenverdampfungswärme Q des Salzes berechnen. Als Ionenverdampfungswärme bezeichnen wir die Wärmezufuhr bei der reversiblen, isothermen Umwandlung des festen Salzes in einen gesättigten Dampf von freien Ionen. Diese Ionenverdampfungswärme darf nicht mit der gewöhnlichen, experimentell bestimmbaren Verdampfungswärme des Salzes verwechselt werden.

Die gewöhnliche Verdampfung des Salzes führt nämlich zu einem Dampf, bestehend aus paarweise assoziierten Ionen [vgl. z. B. BORN und HEISENBERG[1])].

Die Ionenverdampfungswärme Q ist gleich der negativen Gitterenergie E des Salzes vermehrt um die äussere Verdampfungsarbeit. Rechnen wir Q und E pro Ion, so gilt deshalb:

$$Q = -E + kT, \tag{8}$$

(k = die molekulare Gaskonstante).

Das Ionengitter der tetragonal kristallisierenden Tetraäthylammoniumhalogenide ist nicht genau bekannt[2]). Wäre das Gitter vom $NaCl$-Typus, so könnte man aus dem bekannten spez. Gewicht (d) der Salze Werte für die Ionenabstände (a) berechnen:

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{2dN}}. \tag{9}$$

(M = Molekulargewicht, N = AVOGADROsche Konstante). Nach BORN-EMERSLEBEN[3]) ist für ein $NaCl$-Gitter die rein elektrostatische Gitterenergie (E_{el}) pro Ion:

$$E_{el} = -0{\cdot}874\,\frac{\varepsilon^2}{a}, \tag{10}$$

(ε = elektrische Elementarladung $4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$).

Wäre das Ionengitter vom $CsCl$- bzw. vom Wurtzittypus, würde der Zahlenfaktor in (10) 0·808 bzw. 0·948 betragen [a immer nach Formel (9) berechnet]. Wir können das tetragonale Ionengitter der Tetraäthylammoniumhalogenide als ein deformiertes kubisches Gitter auffassen, in welchem die Ionen mehr paarweise orientiert sind als in den kubischen Gittern. Wegen dieser Deformation ist anzunehmen, dass der Zahlenfaktor etwas grösser als der oben angegebene wird.

Die gesamte Gitterenergie (E) weicht von der elektrostatischen (E_{el}) ab. Sowohl die abstossenden, wie die nicht elektrostatischen (nicht von den Gesamtladungen der Ionen herrührenden) anziehenden Kräfte, liefern nämlich Beiträge zur gesamten Gitterenergie. Diese beiden Beiträge sind indessen von entgegengesetztem Vorzeichen und beide weit kleiner als E_{el}, weil es sich um Kräfte von kurzer Reichweite (hohen Exponenten) handelt.

Nach diesen Entwicklungen finden wir es berechtigt, für die gesamte Gitterenergie zu setzen:

$$E = -\frac{\varepsilon^2}{a}(1 + x), \tag{11}$$

---

1) M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23**, 388. 1924. 2) Bezüglich Untersuchungen darüber siehe Chem. Ztrblt. **1928**, II, 2220, 2221. 3) O. EMERSLEBEN, Physikal. Z. **24**, 73, 97. 1923.

wo x eine kleine positive oder negative Grösse ist. Die genaue Grösse von x können wir vorläufig nicht bestimmen. Erst eingehende Untersuchungen über das Ionengitter der Tetraäthylammoniumsalze und seine Festigkeit werden uns dort helfen können.

Für die Ionenverdampfungswärme Q erhalten wir nach (8) und (11)

$$Q = +\frac{\varepsilon^2}{a}(1+x) + kT. \tag{12}$$

Die NERNSTsche Näherungsformel für den Dampfdruck eines festen Körpers kann in folgender Weise geschrieben werden[1]):

$$\log p = -\frac{Q \log e}{kT} + 1{\cdot}75 \log T + C, \tag{13}$$

(p = Dampfdruck in Atm. Q = Verdampfungswärme pro Molekül, C eine Konstante, die für einatomige Moleküle etwa 1·5 und für mehratomige etwa 3·0 beträgt). Führt man hier statt p (den Dampfdruck gemessen in Atmosphären) s (die molare Konzentration des Dampfes) mittels der Gleichung $p = 0{\cdot}082\, sT$ ein, so erhält man:

$$\log s = -\frac{Q \log e}{kT} + 0{\cdot}75 \log T + C + 1{\cdot}09. \tag{14}$$

Für die aus Ionen aufgebauten festen Tetraäthylammoniumhalogenide werden wir die Dampfdrucke der einzelnen Ionen nach dieser Formel berechnen, indem wir für Q die Ionenverdampfungswärme nach (12) einführen und für C mit $\frac{(1{\cdot}5+3)}{2}$ rechnen (das eine Ion ist einatomig, das andere mehratomig):

$$\log s = -\frac{\varepsilon^2 \log e}{kT}\,\frac{1+x}{a} + 0{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}91. \tag{15}$$

Für die Temperaturen 20° und 35° können wir mit genügender Genauigkeit mit $0{\cdot}75 \log T = 1{\cdot}86$ rechnen und erhalten dann endlich als Resultat:

$$\log s = -\frac{\varepsilon^2 \log e}{kT}\,\frac{1+x}{a} + 4{\cdot}8. \tag{16}$$

Für den Verteilungsexponenten P eines Tetraäthylammoniumhalogenids zwischen einem Lösungsmittel und seinem Dampf erhält man mittels (16):

$$P = \log\frac{S}{s} = \log S + \frac{\varepsilon^2 \log e}{kT}\,\frac{1+x}{a} - 4{\cdot}8. \tag{17}$$

Der Verteilungsexponent eines Salzes ist der Mittelwert der Verteilungsexponenten der Ionen, und für den Verteilungsexponenten eines Ions A können wir mit BJERRUM und LARSSON schreiben:

$$P(A) = P_{\mathrm{el}}(A) + P(B). \tag{18}$$

[1]) K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 324. 1930.

Hier ist $P_{\mathrm{el}}(A)$ die Wirkung der elektrischen Ladung auf den Exponenten und $P(B)$ der Verteilungsexponent eines neutralen, dem Ion ähnlich gebauten Moleküls (B). Die Wirkung der elektrischen Ladung werden wir nach Borns Formel berechnen:

$$P_{el}(A) = \frac{\varepsilon^2 \log e}{2 r k T}\left(1 - \frac{1}{D}\right), \tag{19}$$

wo r der Ionenradius und D die Dielektrizitätskonstante ist. Der nicht exakte Charakter dieser Formel bedingt, dass wir, um die richtige Wirkung der elektrischen Ladung herauszubekommen, an Stelle des wahren mit einem scheinbaren Radius rechnen müssen. Nennen wir die scheinbaren Ionenradien des Tetraäthylammoniumjodids r_1 und r_2 und erinnern, dass wir für das Jodidion in Xenon und für das Tetraäthylammoniumion in Tetraäthylsilan neutrale, ähnlich gebaute Moleküle besitzen, so erhalten wir für den Verteilungsexponenten des Tetraäthylammoniumjodids:

$$2P = P(NE_4^{\cdot}) + P(J') = \frac{\varepsilon^2 \log e}{kT}\left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2}\right)\left(1 - \frac{1}{D}\right) + P(SiE_4) + P(Xe). \tag{20}$$

Wir können damit rechnen, dass die Summe von $r_1 + r_2$ annähernd gleich dem Ionenabstand a im Salzgitter ist. Wir werden die relativen Abweichungen der Radien von $\frac{a}{2}$ mit α und β bezeichnen:

$$\alpha = \frac{r_1 - \frac{a}{2}}{r_1} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{r_2 - \frac{a}{2}}{r_2}. \tag{21}$$

Führt man α und β statt r_1 und r_2 in (20) ein, und kombiniert mit (17), so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} 2 \log S + \frac{2\varepsilon^2 \log e}{kT}\,\frac{1+x}{a} - 9{\cdot}6 = \frac{\varepsilon^2 \log e}{kT}\left(\frac{2}{a} - \frac{\alpha+\beta}{a}\right)\left(1 - \frac{1}{D}\right) \\ + P(SiE_4) + P(Xe). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Ähnliche Formeln gelten für das Bromid und das Chlorid. Nur haben wir dann $P(Xe)$ durch $P(Kr)$ bzw. $P(A)$ zu ersetzen.

In Gleichung (22) und ihren Analogen steckt eine Theorie für die Löslichkeit (S) der Tetraäthylammoniumhalogenide. Rechnet man mit $x = 0$ und $\alpha + \beta = 0$, so erhält man provisorische Werte für die Löslichkeit, die jedoch sehr ungenau sind. Ist es aber möglich, angenäherte Werte von x und $\alpha + \beta$ anzugeben, so wird man die Löslichkeit der Salze genauer berechnen können. Eine exakte Berechnung wird erfordern, dass man bei der Aufstellung der Gleichung, an Stelle der angewandten Näherungsformel (13) eine exaktere Dampfdruckformel ver-

wendet. Hierdurch wird die Gleichung indessen sehr kompliziert, und nur wenn sehr genaue Werte von x und $\alpha+\beta$ bekannt wären, würde diese Arbeit lohnend erscheinen.

8. Vergleich mit der Erfahrung.

Um Gleichung (22) auf unsere Versuchsresultate zu prüfen, schreiben wir sie in folgender Weise um:

$$\frac{kT}{\varepsilon^2 \log e} a(-2\log S + P(SiE_4) + P(Xe) + 9{\cdot}6) - \frac{2}{D} = 2x + (\alpha+\beta)\left(1 - \frac{1}{D}\right). \quad (23)$$

In dieser Gleichung können wir die linke Seite aus experimentellen Daten berechnen. Nachdem diese Berechnung ausgeführt ist, haben wir zu untersuchen, ob es möglich ist, durch Einführung plausibler Werte von x und $\alpha+\beta$ in der rechten Seite von (23), die für die linke Seite berechneten Werte zu erhalten.

Für $\frac{kT}{(\varepsilon^2 \log e)}$ werden wir bei 20° mit $4{\cdot}05 \cdot 10^5$ und bei 35° mit $4{\cdot}27 \cdot 10^5$ rechnen.

Die spez. Gewichte der festen Tetraäthylammoniumhalogenide sind für das Chlorid 1·11[1]), für das Bromid 1·39[1]) und für das Jodid 1·566[2]).

Daraus erhält man nach Gleichung (9) folgende a-Werte (Ionenabstände im Gitter): für das Chlorid 5·04 Å, für das Bromid 4·98 Å und für das Jodid 5·12 Å.

Für die Dielektrizitätskonstanten der Medien rechnen wir nach International Critical Tables mit folgenden Werten:

T^0	C_6H_6	C_3H_6O	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
20	2·28	21·3	25·7	33·7	80
35	2·25	20·0	23·5	30·9	74

Die Werte von S haben wir aus den Tabellen 8 bis 11 und für Benzol aus den Angaben auf S. 210 genommen. Die von uns angewandten Werte für die Verteilungsexponenten der Edelgase sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Werte für Argon haben wir der Arbeit von LANNUNG[3]) entnommen. Die Werte für Krypton und Xenon in Wasser haben wir aus LANDOLT-BÖRNSTEIN[4]) genommen. Die Werte in den anderen

---

[1]) P. WALDEN, Chem. Ztrblt. **1912**, I, 1958. [2]) SLAVIK, Z. Krist. **36**, 274. 1902. [3]) A. LANNUNG, J. Am. chem. Soc. **52**, 68. 1930. [4]) LANDOLT-BÖRNSTEIN. 5. Aufl., Erg.-Bd. III, S. 480. 1930 (ANTROPOFF-VALENTINER).

Tabelle 12. **Verteilungsexponente der Edelgase zwischen Lösungsmittel und Dampfraum.**

	T^0	$P(A)$	$P(Kr)$	$P(Xe)$	$P(Ra\,Em)$
H_2O	20	− 1·443	− 1·174	− 0·760	− 0·594
	35	− 1·515	− 1·276	− 1·000	− 0·797
CH_3OH . . .	20	− 0·572	− 0·14	+ 0·28	+ 0·71
	35	− 0·566	− 0·16	+ 0·23	+ 0·63
C_2H_5OH . .	20	− 0·588	− 0·132	+ 0·324	+ 0·780
	35	− 0·583	− 0·156	+ 0·272	+ 0·699
C_3H_6O . . .	20	− 0·533	− 0·094	+ 0·346	+ 0·785
	35	− 0·503	− 0·090	+ 0·323	+ 0·763
C_6H_6	20	− 0·625	− 0·076	+ 0·472	+ 1·021

Lösungsmitteln haben wir aus den Werten für Argon und für Radiumemanation nach folgenden Formeln berechnet:

$$P(Kr) = P(A) + \frac{1}{3}[P(Ra\,Em) - P(A)], \tag{24}$$

und

$$P(Xe) = P(A) + \frac{2}{3}[P(Ra\,Em) - P(A)]. \tag{25}$$

Die hierbei angewandten Werte für Radiumemanation sind in Tabelle 12 angeführt. Sie sind den LANDOLT-BÖRNSTEIN[1]) entnommen. Für Wasser, wo $P(Kr)$ und $P(Xe)$ direkt bestimmt sind, zeigen diese einfachen Formeln sich recht brauchbar, wie aus Tabelle 13 zu ersehen ist.

Tabelle 13. **Verteilungsexponente für Krypton und Xenon zwischen Wasser und Dampf, teils direkt bestimmt und teils nach den Formeln (24) und (25) berechnet.**

		20°	30°	40°
$P(Kr)$	experimentell	− 1·174	− 1·248	− 1·307
	berechnet	− 1·160	− 1·229	− 1·289
$P(Xe)$	experimentell	− 0·760	− 0·967	− 1·032
	berechnet	− 0·877	− 0·964	− 1·043

Die Verteilungsexponente für 35° haben wir in den meisten Fällen aus Messungen bei naheliegenden Temperaturen interpolieren müssen. Nur für Methylalkohol ist die hierbei eingeführte Ungenauigkeit von Bedeutung.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Erg.-Bd. III, S. 48. 1930 (RAMSTEDT, HOFBAUER, SZEPANOWICZ).

In Tabelle 14 sind unter der Bezeichnung B die Resultate der Berechnung der rechten Seite von (23) zusammengestellt. Diese experimentell bestimmten B-Werte sind nach (23) als Werte von $2x + (\alpha + \beta)\left(1 - \frac{1}{D}\right)$ zu interpretieren.

Tabelle 14. Berechnung der Ausdrücke.

$$A = \frac{kT}{\varepsilon^2 \log e} a[-2 \log S + P(SiE_4) + P(\text{Edelgas}) + 9\text{·}6] \text{ und}$$

$$B = \frac{kT}{\varepsilon^2 \log e} a\left[-2 \log S + P(SiE_4) + P(\text{Edelgas}) + 9\text{·}6) - \frac{2}{D} = 2x + (\alpha + \beta)\left(1 - \frac{1}{D}\right)\right].$$

	T^0	NE_4Cl		NE_4Br		NE_4J	
		A	B	A	B	A	B
H_2O	20	—[1]	—[1]	0·112	0·087	0·149	0·124
	35	0·107	0·080	0·114	0·087	0·139	0·112
CH_3OH . . .	20	0·233	0·174	0·245	0·186	0·302	0·243
	35	0·240	0·176	0·252	0·188	0·300	0·235
C_2H_5OH . . .	20	0·242	0·165	0·261	0·184	0·350	0·272
	35	0·256	0·171	0·273	0·188	0·349	0·264
C_3H_6O	20	0·382	0·288	0·360	0·266	0·382	0·288
	35	0·401	0·301	0·376	0·276	0·391	0·291
C_6H_6	20	—	—	—	—	0·746	– 0·131

B-Werte, die alle gleich Null wären, würden darauf hindeuten, dass die Gitterenergie mit $x = 0$ richtig in Rechnung gestellt wäre, und dass die scheinbaren mittleren Radien der Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln wirklich gleich $\frac{a}{2}$ wären. Konstante B-Werte würden darauf hindeuten, dass man in dem Ausdruck für die Gitterenergie mit einem konstanten, von Null verschiedenen x-Wert zu rechnen hätte. Variierende B-Werte würden endlich zeigen, dass die scheinbaren Ionenradien desselben Ions in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht gleich gross sind.

Wir bemerken zuerst, dass die B-Werte alle recht klein sind. Sie variieren von $-0\text{·}131$ bis $+0\text{·}301$. Es ist deshalb möglich, diese Werte zu erhalten, ohne allzu grosse Werte von x und von $\alpha + \beta$ anzunehmen. Rechnen wir z. B. mit $x = -0\text{·}0655$, wonach die gesamte Gitterenergie 6·55% kleiner als $\frac{\varepsilon^2}{a}$ pro Ion wird, so erhalten wir für $\frac{\alpha + \beta}{2}$ Werte von 0

[1]) Da das Chlorid bei 20° mit Wasser kristallisiert, ist es nicht erlaubt, aus der gefundenen Löslichkeit A- und B-Werte zu berechnen.

(in Benzol) bis 0·227 (in Aceton), d. h. die mittleren scheinbaren Ionendurchmesser sind von 0 bis 22·7 % grösser als die aus den spez. Gewichten der festen Salze berechneten Ionendurchmesser a.

Die Variationen in den scheinbaren Durchmessern der Ionen in den verschiedenen Medien halten sich somit in recht bescheidenen Grenzen. Bedenkt man, dass man bei der Aufstellung der Bornschen Formel (19) mit einem kontinuierlichen inkompressiblen Dielektrikum und mit unveränderlicher Dielektrizitätskonstante rechnet, so darf man sich über diese Variationen in den effektiven Ionendurchmessern nicht wundern: denn die Lösungsmittel sind in Wirklichkeit diskontinuierliche Dielektrika; sie sind auch kompressibel und zeigen sicher dielektrische Sättigung bei den grossen Feldstärken in der unmittelbaren Nähe der Ionen. Die Reihenfolge Benzol, Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton erscheint recht plausibel, wenn man bedenkt, dass die dielektrische „Dispersität" der Medien in derselben Reihenfolge abnimmt. In Benzol wird das dielektrische Verhalten durch viele Elektronen in jedem Benzolmolekül hervorgerufen; in den anderen Medien handelt es sich um Wirkungen von nur einem Dipol pro Molekül, und mit steigendem Molekularvolumen der Medien wird folglich die Anzahl dieser Dipole pro Volumeneinheit immer kleiner.

Die B-Werte in Tabelle 14 sind alle mit Ausnahme des unsicheren Wertes in Benzol positiv. Bedenken wir, dass nach (23) $B = 2x + (\alpha + \beta)\left(1 - \frac{1}{D}\right)$ und weiter, dass für x negative Werte wahrscheinlicher als positive sind, so kommen wir zu dem Resultat, dass $\alpha + \beta$ positiv sein muss. Daraus dürfen wir schliessen, dass die Summe der scheinbaren Ionenradien grösser als der Ionenabstand im Salzgitter ist. Ist nämlich die Summe der scheinbaren Ionenradien gleich dem Ionenabstand:

$$r_1 + r_2 = a, \tag{26}$$

so ist $\alpha + \beta$ negativ oder höchstens gleich Null. Aus den Definitionsgleichungen für α und β (21) und aus (26) folgt:

$$\alpha + \beta = -\frac{(r_1 - r_2)^2}{2 r_1 r_2}. \tag{27}$$

Je mehr das Verhältnis zwischen den Radien von eins abweicht, um so negativer wird somit $\alpha + \beta$.

Für $r_1 = r_2$ ist $\alpha + \beta = 0$,

„ $r_1 = 1·5\, r_2$ „ $\alpha + \beta = -\frac{1}{12}$,

„ $r_1 = 2 r_2$ „ $\alpha + \beta = -\frac{1}{4}$.

Aus einem positiven Wert für $\alpha + \beta$ folgt deshalb mit Sicherheit, dass die scheinbaren Ionenradien grösser als die im Salzgitter sind. Dies gilt schon, wenn die Ionenradien gleich sind, und je grösser der Unterschied zwischen ihnen ist, um so mehr müssen auch die scheinbaren Radien grösser als die im Salzgitter sein.

Rechnen wir damit, dass der Zahlenfaktor in der Gitterenergieformel für das Tetraäthylammoniumjodid gleich 0·9 ist ($x = -0{\cdot}1$), so erhalten wir folgende Formel:

$$r_m = \frac{1 - \frac{1}{D}}{\frac{kT}{\varepsilon^2 \log e}(2 \log S - 9{\cdot}6 - \log V_{Xe} - \log V_{SiE_4}) + \frac{1{\cdot}8}{a}}. \qquad (28)$$

Hier ist r_m ein Mittelwert der Ionenradien, und zwar der harmonische Mittelwert:

$$\frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}. \qquad (29)$$

In Tabelle 15 haben wir die nach dieser Formel berechneten Radienwerte zusammengestellt. Diese Werte sind alle grösser als der halbe Ionenabstand im Gitter $\frac{a}{2} = 2{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$. In der Tabelle sind auch die Verhältnisse $\frac{r_m}{\frac{a}{2}}$ angeführt. Man sieht, dass dieses Verhältnis von 1·07 bis 1·34 variiert.

Tabelle 15. Ionenradien für das Tetraäthylammoniumjodid berechnet nach Formel (28). Temp. 20°. $\frac{a}{2} = 2{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$.

Lösungsmittel	$r_m \cdot 10^8$	$\frac{r_m}{\frac{a}{2}}$
H_2O	3·07	1·20
CH_3OH	3·35	1·31
C_2H_5OH	3·40	1·33
CH_3COCH_3	3·43	1·34
C_6H_6	2·74	1·07

Das erhaltene Resultat, dass die scheinbaren Ionenradien grösser als die im Salzgitter sind, ist theoretisch verständlich. Sind die elektrischen Kräfte in der Nähe der Ionen so gross, dass das Lösungsmittel anfängt, dielektrische Sättigung zu zeigen, so muss der BORNsche Ausdruck für die Lösungsenergie der Ionen $-\frac{\varepsilon^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right)$ zu grosse Werte ergeben, und um zu den richtigen kleineren Werten zu kommen, muss man mit scheinbaren Radien, grösser als die wahren, rechnen.

Das Versuchsmaterial lässt sich somit sehr gut mit den von uns zugrunde gelegten theoretischen Anschauungen vereinigen. Trotzdem darf man ihm kein sehr grosses Gewicht als Stütze dieser Anschauungen beilegen. Einer zehnmal grösseren Löslichkeit entspricht eine Änderung in x oder in $\frac{(\alpha+\beta)}{2}$ von nur 0·02. Es ist somit notwendig, x und $\frac{(\alpha+\beta)}{2}$ mit einer bisher nicht erreichten Genauigkeit zu kennen, um mehr als die Grössenordnung der Löslichkeit richtig herauszubekommen. Als Grundlage für eine Berechnung der Löslichkeit der Salze gibt die Theorie uns somit vorläufig nur wenig.

Von besonderem Interesse ist es zu erfahren, inwieweit die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels für die Grösse der Löslichkeit massgebend ist und ihr Einfluss von der Formel richtig wiedergegeben wird. Zu diesem Zweck haben wir in Tabelle 14 nicht nur Werte von

$$B = \frac{k\,T\,a}{\varepsilon^2 \log e}\left(-2\log S + P(SiE_4) + P(\text{Edelgas}) + 9{\cdot}6\right) - \frac{2}{D}, \tag{30}$$

sondern auch Werte von

$$A = \frac{k\,T\,a}{\varepsilon^2 \log e}\left(-2\log S + P(SiE_4) + P(\text{Edelgas}) + 9{\cdot}6\right), \tag{31}$$

d. h. B-Werte ohne das Glied mit der Dielektrizitätskonstante $\left(\frac{2}{D}\right)$, angeführt. Vergleicht man die Zahlen für Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton untereinander, so sieht man, dass die B-Werte überall etwas weniger variieren als die A-Werte. Unser Dielektrizitätskonstanteglied $\left(\frac{2}{D}\right)$ verbessert also die Konstanz, aber nur wenig. Der Einfluss der Dielektrizitätskonstante scheint weit grösser als $\frac{2}{D}$ entsprechend zu sein. Es ist dieser grössere Einfluss, den wir als Zeichen einer Änderung des scheinbaren Radius der Ionen zu erklären haben. Für Benzol wird die Abweichung des A-Wertes dagegen durch das Glied $\frac{2}{D}$ überkompensiert. Hier muss sich deshalb der scheinbare Ionenradius in entgegengesetzter Richtung geändert haben.

Vergleicht man die B-Werte, gefunden für das Chlorid, das Bromid und das Jodid untereinander, so sind die Abweichungen im allgemeinen nicht gross. Doch weicht das Jodid in Methyl- und Äthylalkohol in ziemlich bemerkenswertem Grade von den beiden anderen Salzen ab. Diese Abweichung steht damit in Verbindung, dass das Jodid in diesen Medien etwa 100mal weniger löslich als die anderen Salze ist, ohne dass in den von uns angewandten Anschauungen eine genügende Ursache dazu vorhanden ist.

Beschränkt man sich darauf, die Löslichkeiten eines und desselben Salzes in zwei verschiedenen Medien zu vergleichen, so hat man nur mit Differenzen der B-Werte zu tun, und alle Ungenauigkeiten bei der Berechnung des Dampfdruckes des festen Salzes werden automatisch ausgeschaltet. Wir haben

$$B_1 - B_2 = (\alpha_1 + \beta_1)\left(1 - \frac{1}{D_1}\right) - (\alpha_2 + \beta_2)\left(1 - \frac{1}{D_2}\right). \quad (32)$$

Die Grössen in den beiden Medien werden mit den Indices 1 und 2 unterschieden. In dieser Formel ist es nicht erlaubt, mit $\alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2$ zu rechnen. Die α- und die β-Werte repräsentieren ja nicht die Abweichungen der wahren Ionenhalbmesser vom Ionenabstand im Salzgitter, sondern nur die Abweichungen der scheinbaren Ionenhalbmesser von diesem Ionenabstand und die scheinbaren Halbmesser können sehr gut in den verschiedenen Medien verschieden sein. Versucht man nach der folgenden Gleichung:

$$B_1 - B_2 = (\alpha + \beta)\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right) \quad (33)$$

einen mittleren Wert von $\alpha + \beta$ in den Medien 1 und 2 zu berechnen, wie Bjerrum und Larsson es früher gemacht haben, so kann man deshalb zu ganz falschen Werten kommen.

Gleichung (33) gibt uns den Einfluss einer Änderung der Dielektrizitätskonstante auf B bei konstanten Ionenradien ($\alpha + \beta$ konstant). Der Einfluss einer Änderung von $\alpha + \beta$ bei konstanter Dielektrizitätskonstante wird durch folgenden Ausdruck gemessen:

$$[(\alpha_1 + \beta_1) - (\alpha_2 + \beta_2)]\left(1 - \frac{1}{D}\right) \quad (34)$$

(D = ein Mittelwert der Dielektrizitätskonstante). Sind D_1 und D_2 beide gross (z. B. >20), so ist $1 - \frac{1}{D}$ weit grösser als $\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}$ (mehr als 20 mal grösser), und deshalb bedingen selbst ganz kleine Änderungen von $\alpha + \beta$ grössere Änderungen in B als die Änderungen der Dielektrizitätskonstante. Diese Sachlage bedingt, dass es nicht möglich ist, aus (32) Mittelwerte für $\alpha + \beta$ zu berechnen oder nur zu schätzen.

Es ist überhaupt schwierig, die grössere Genauigkeit der $B_1 - B_2$-Werte im Vergleich zu der der B-Werte selbst theoretisch auszunützen oder anders ausgesprochen, der Verteilungsexponent zwischen Lösungsmittel und Dampf eignet sich besser zu einer theoretischen Auswertung als der Verteilungsexponent zwischen zwei Lösungsmitteln.

Über die Zusammensetzung komplexer Metall-Cyanradikale.

Komplexes Nickel-Cyanradikal.

Von

Kosaku Masaki.

(Eingegangen am 24. 11. 31.)

Es wird durch elektrochemische Titration von Nickelsalzen mit Cyaniden festgestellt, dass die Zusammensetzung des komplexen Nickel-Cyanions bei allen Konzentrationen der Formel $Ni(CN)_4''$ entspricht.

Hans Lieder und Paul Schächterle[1]) zeigten im Jahre 1926, dass in einer Cyanidlösung, in welcher Nickelcarbonat aufgelöst worden ist, das Molarverhältnis des an Nickel gebundenen Cyans zwar allgemein 4 : 1, aber auch manchmal 3 : 1 ist, entsprechend den Formeln $Ni(CN)_4''$ bzw. $Ni(CN)_3''$. In der Literatur und auch in neuen Lehrbüchern[2]) ist das Komplexion fast allgemein als $Ni(CN)_4''$ angegeben. Das mag der Tatsache zugeschrieben werden, dass das einfachste Doppelsalz des Kalium- und Nickelcyanids $K_2Ni(CN)_4$ ist. Lieder und Schächterle gaben an, dass Kalium-Nickel-(2)-cyanid bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd oder Wasserstoffion in Kalium-Nickel-(1)-cyanid übergeht. Jedoch wurden ihre Versuche nicht angestellt, um genauere Schlüsse auf Zusammensetzung des Komplexions in der Lösung zu ziehen. In vorliegender Untersuchung versuchten wir deshalb mit Hilfe verschiedener Methoden, sowohl durch einfache Titration, wie auch durch Messung der Stabilitätskonstante und potentiometrische Titration das Verhältnis des im Nickelkomplex gebundenen Cyans zu bestimmen.

Zusammensetzung des Nickel-Cyanions. Zur Herstellung des Nickelcyanids wurde eine Lösung von Alkalicyanid mit einem Überschuss von Nickelsulfatlösung (beide Salze von Kahlbaum, umkristallisiert) gefällt und der apfelgrüne gelatinöse Niederschlag mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen. Dann wurde das Verhältnis des im Komplexion an Nickel gebundenen Cyans durch eine einfache Titrationsmethode[3]) bestimmt. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

[1]) Hans Lieder und Paul Schächterle, Z. Elektrochem. **32**, 561. 1926.
[2]) Z. B. in Treadwells Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I. [3]) K. Masaki, Bl. chem. Soc. Japan **4**, 190. 1929. **6**, 61, 90. 1931.

Tabelle 1. Natriumcyanid und Nickelcyanid.

Nickel Mole pro Liter	Freies Cyanid Mole pro Liter	Gebundenes Cyanid Mole pro Liter	Verhältnis gebundenes Cyanid zu Nickel
0·1535	1·3308	0·6293	4·09
0·1456	1·3517	0·5926	4·07
0·1298	1·3922	0·5205	4·01
0·1195	1·4156	0·4765	3·98
0·1665	1·0109	0·6693	4·02
0·1372	1·0728	0·5488	4·00
0·1038	1·1344	0·4204	4·05
0·0988	1·1476	0·3972	4·03
0·0581	0·6363	0·2330	4·01
0·0390	0·6754	0·1556	3·99
0·0237	0·7063	0·0941	3·97
0·0165	0·7225	0·0635	3·85

Tabelle 2. Natriumcyanid und Nickelsulfat.

Nickel Mole pro Liter	Freies Cyanid Mole pro Liter	Gebundenes Cyanid Mole pro Liter	Verhältnis gebundenes Cyanid zu Nickel
0·0804	1·3295	0·3236	4·02
0·0662	1·3767	0·2764	4·17
0·0638	1·4001	0·2530	3·96
0·0578	1·4354	0·2177	3·78
0·0556	0·8000	0·2236	4·02
0·0519	0·8059	0·2177	4·19
0·0472	0·8295	0·1941	4·11
0·0441	0·8353	0·1883	4·26
0·0389	0·4471	0·1529	3·93
0·0352	0·4589	0·1411	4·00
0·0317	0·4706	0·1294	4·08
0·0289	0·4824	0·1176	4·06

Tabelle 3. Natriumcyanid und Nickelnitrat.

Nickel Mole pro Liter	Freies Cyanid Mole pro Liter	Gebundenes Cyanid Mole pro Liter	Verhältnis gebundenes Cyanid zu Nickel
0·0891	0·7269	0·3555	3·99
0·0731	0·7915	0·2905	3·98
0·0586	0·8488	0·2336	4·00
0·0549	0·8612	0·2212	4·03
0·0418	0·4544	0·1672	4·00
0·0379	0·4712	0·1524	4·02
0·0277	0·5125	0·1111	4·01
0·0212	0·5377	0·0859	4·05

In den Tabellen 1, 2 und 3 hatten wir rot gefärbte Lösungen, wenn wir Nickelcyanid, Nickelsulfat und Nickelnitrat zu molaren oder konzentrierten Lösungen von Natriumcyanid hinzufügten, und orangefarbene Lösungen bei verdünnter Lösung. In allen unseren Experimenten war aber das Molarverhältnis des an Nickel gebundenen Cyans 4:1, gemäss der Formel $Ni(CN)_4''$.

Die Stabilität des Nickel-Cyanions. Es gibt in der Literatur keine brauchbaren Angaben über Konzentrationen von Nickelionen in Nickelcyanidlösungen.

Der Verfasser hat daher eine Reihe von Messungen der zwischen einer Nickelelektrode und verschiedenen Lösungen von Nickelsalzen in Natriumcyanidlösungen entstehenden Potentialdifferenzen ausgeführt. Die für diese Bestimmungen verwandten Lösungen wurden hergestellt, indem geeignete Mengen reinen Nickelcyanids in 100 Teilen einer 0·7852 mol. Natriumcyanidlösung gelöst wurden. Die Messungen der EMK wurden bei 25 ± 0·05° gegen eine Normalkalomelelektrode, die mit Hilfe eines Hebers aus gesättigter Salzlösung gegen die Versuchselektrode geschaltet wurde, gemacht; die Versuchselektrode aus reinem Nickeldraht tauchte direkt in die Lösung, für deren dauernde Rührung Sorge getragen wurde. Die Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

$Ni(CN)_4''$	CN'	E	E_w	$Ni^{\cdot\cdot}$	K
0·0850	0·1116	0·7747	0·4925	$5·79 \cdot 10^{-10}$	$1·00 \cdot 10^{12}$
0·0699	0·1251	0·7767	0·4946	$4·92 \cdot 10^{-10}$	$0·58 \cdot 10^{12}$
0·0532	0·1424	0·7863	0·5041	$2·34 \cdot 10^{-10}$	$0·56 \cdot 10^{12}$
0·0229	0·1559	0·7976	0·5154	$0·73 \cdot 10^{-10}$	$0·54 \cdot 10^{12}$

In Tabelle 4 bedeutet E die gemessene EMK und E_w das Potential der Nickelelektrode, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, wobei das Einzelpotential der Normalkalomelelektrode gleich −0·2822 Volt[1]) angenommen wurde.

Die Konzentration der Nickelionen liess sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$E_w = E_0 - 0·0295 \log C,$$

wobei für E_0 das Normalpotential von Nickelmetall—Nickelion 0·22 Volt eingesetzt wurde[2]). Aus diesem berechneten Wert für $(Ni^{\cdot\cdot})$ ergab sich die Stabilitätskonstante in folgender Weise:

$$K = \frac{Ni(CN)_4''}{(Ni^{\cdot\cdot})(CN')^4}.$$

[1]) Lewis und Randall, Thermodynamics, S. 407. 1923. [2]) Noyes und Sherrill, Chemical Principles, S. 260. 1920.

Wie man aus Tabelle 4 ersieht, bleibt K annähernd konstant. Daraus kann man auch den Schluss ziehen, dass das Komplexion $Ni(CN)_4''$ ist.

Als dritte Methode zur Bestimmung des komplexen Nickel-Cyanradikals wurde potentiometrische Titration angewandt. Es wurden $^1/_{10}$ mol. Lösungen von Nickelsulfat und Kaliumcyanid hergestellt. Als Zelle diente ein Becherglas, als Elektrode ein Draht aus reinem Nickel. Die EMK wurde in Verbindung mit einer Normalkalomelelektrode bei 30 ± 0·05° C in einem Thermostaten gemessen. Nachdem die Zelle für ungefähr 1 Stunde im Thermostaten sich selbst überlassen worden war, wurde aus einer Bürette Nickelsulfatlösung in 50 cm³ $^1/_{10}$ mol. Kaliumcyanidlösung gegeben und mit einem Glasstab minutenlang gerührt. Dann wurde die EMK gemessen, wieder Nickellösung zugegeben und in derselben Art weiter gemessen.

Die Resultate sind hier zusammengestellt:

Tabelle 5. Titration des Kaliumcyanids mit Nickelsulfat.

EMK	cm³ $NiSO_4$-Lösung	EMK	cm³ $NiSO_4$-Lösung
– 0·7812	0	– 0·5952	10
0·7468	3	0·3990	11
0·7418	4	0·3735	12
0·7283	5	0·3579	13
0·7051	6	0·3308	14
0·6955	7	0·3200	15
0·6865	9		

Nach den obigen Versuchen hatten wir bei 11·5 cm³ den stöchiometrischen Punkt erreicht. Demzufolge war das Verhältnis von $NiSO_4 : KCN$ gleich 1 : 4·34. Es lässt sich daher die Reaktion nach folgender Gleichung formulieren:

$$NiSO_4 + 4KCN = K_2Ni(CN)_4 + K_2SO_4.$$

Die Tatsache, dass das Verhältnis des an Nickel gebundenen Cyans gleich 4 : 1 ist, kann als ein weiterer Beweis für die Formel $Ni(CN)_4''$ erachtet werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Zusammensetzung des komplexen Nickel-Cyanions höchstwahrscheinlich bei allen Konzentrationen der Formel $Ni(CN)_4''$ entspricht.

Yokohama (Japan), Technische Hochschule.

Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. II.

Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Strontiumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage.

Von

Setsuro Tamaru und Kengo Siomi.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 2. 32.)

Mit der kürzlich beschriebenen Hochtemperaturvakuumwaage wurden Messungen der Dissoziationsspannung von Strontiumcarbonat ausgeführt.

Einleitung.

In unserer I. Mitteilung[1]) ist eine neue Messmethode der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage ausführlich beschrieben worden. Die vorliegende ist eine Fortsetzung der ersten und behandelt die thermische Dissoziation des Strontiumcarbonats.

Über den thermischen Zerfall des Strontiumcarbonats liegen schon zahlreiche Untersuchungen vor, deren Ergebnisse jedoch keine Übereinstimmung zeigen. So zersetzt es sich nach Le Chatelier[2]) schon bei 820° C, nach Schaffgotsch[3]) rasch bei Weissglut, und nach Herzfeld und Stiepel[4]) bis 37 % durch einstündige Erhitzung bei 1190° C. Die Temperatur, bei welcher der Zersetzungsdruck 1 Atm. erreicht, ist durch Verfolgung der Temperatur—Gewicht-Kurve in Kohlensäureatmosphäre von Brill[5]) zu 1155° C, und nach der Methode der Erhitzungskurve von Hedvall[6]) zu 1141° C, also leidlich übereinstimmend gefunden worden. Andererseits hat aber Pott[7]) für die Temperatur vom Zersetzungsdruck 785 mm 1263° C gefunden, und Jones und Becker[8]) für die von 1 Atm. Druck durch Extrapolation der unterhalb 1100° C gewonnenen Messergebnisse 1258° C errechnet, also beide übereinstimmend rund 100° höher, als die ersten

[1]) S. Tamaru, K. Siomi und M. Adati, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 447. 1931.
[2]) Le Chatelier, Pogg. Ann. (2) Beibl. **11**, 351. 1887. [3]) Schaffgotsch, Pogg. Ann. **113**, 615. 1861. [4]) Herzfeld und Stiepel, Z. Rübenzuckerind. **1898**, 84.
[5]) O. Brill, Z. anorg. Ch. **45**, 275. 1905. [6]) Hedvall, Z. anorg. Ch. **98**, 47. 1906.
[7]) Pott, Diss., Freiburg 1905. [8]) Jones und Becker, J. chem. Soc. London **1927**, 2669.

beiden Autoren. Ausserdem findet man unter den beiden zuletzt genannten Angaben über den Gleichgewichtsdruck auch eine recht grosse Abweichung, besonders bei niedrigeren Temperaturen, während bei den höheren eine leidliche Übereinstimmung zu verzeichnen ist. Für den Grund dieser Unstimmigkeit gelten wohl dieselben Erwägungen, die schon bei Calciumcarbonat näher auseinandergesetzt worden sind.

Apparatur, Arbeitsweise, Versuchsmaterial und Messgenauigkeit.

Die Apparatur und Arbeitsweise waren wesentlich die gleiche wie früher. Kleine Abänderung war dadurch benötigt, dass die Versuchstemperatur teilweise hoch war und der Kupferklotzthermostat durch einen Eisenklotz ersetzt werden musste.

Das benutzte Strontiumcarbonat wurde aus Strontiumoxyd (Kahlbaum) nach einer an anderer Stelle angegebenen Methode[1]) hergestellt und war frei von Magnesium, Calcium und Barium. Das Kohlendioxyd wurde ausschliesslich durch thermische Spaltung von Calcium- bzw. Strontiumcarbonat im Vakuum bereitet und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Die Messungen von Temperatur, Druck und Gewicht wurden genau so ausgeführt wie früher, und so gilt dieselbe Erwägung für die Messgenauigkeit. Die Gleichgewichtswerte bei niedrigeren Temperaturen wurden durch statische, die bei den höheren durch Differentialmethode ermittelt.

Messergebnisse.

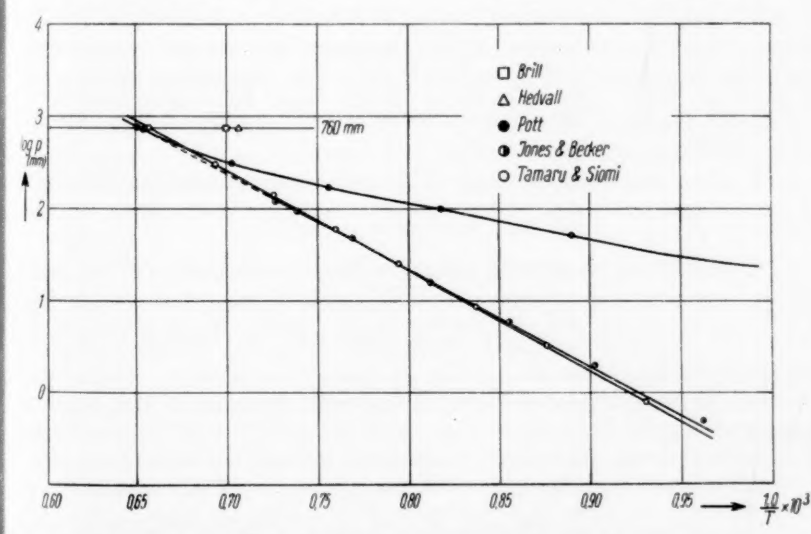
Die Messergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei die Druckangaben auf 0° C *Hg* reduziert, und die Zusammensetzung der festen Phase in Molenbruch des freien Strontiumoxyds von Gesamtstrontium ausgedrückt wird. Das Gleichgewicht wurde, wie aus der Tabelle ersichtlich, paarweise von beiden Seiten bei möglichst gleicher Versuchstemperatur erreicht und hat sich trotz verschiedener Reaktionsrichtung übereinstimmend gezeigt. Im folgenden werden die Gleichgewichtswerte durch $\log p - \frac{1}{T}$-Diagramme veranschaulicht, in welchen wir auch die Angaben der anderen Autoren mit aufnehmen, um die Verschiedenheit der bisher gewonnenen Werte zu zeigen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Dissoziationsdruck von der Zusammensetzung der festen Phase unabhängig, ein Zeichen dafür,

[1]) Vgl. S. Tamaru und H. Sakurai, Katalytische Stannatbildung aus Strontiumoxyd und Zinnoxyd, welche etwa gleichzeitig in Z. anorg. Ch. erscheint.

Dissoziationsdruck des Strontiumcarbonats zwischen 800° bis 1250° C.

Vers.-Nr.	Temperatur °C (korrigiert)	Druck mm (korrigiert)	Zusammensetzung Molenbruch freies SrO in $SrO + SrCO_3$	Reaktions-richtung
1	801·9	0·90	0·3168	Dissoziation
2	801·9	0·88	0·8999	Assoziation
3	868·6	3·41	0·1137	Dissoziation
4	868·6	3·25	0·7313	Assoziation
5	921·8	9·16	0·2340	Dissoziation
6	922·7	9·48	0·8453	Assoziation
7	984·7	25·09	0·6253	Dissoziation
8	985·6	25·57	0·3812	Assoziation
9	1042·0	60·77	0·2378	Dissoziation
10	1041·2	58·14	0·3342	Assoziation
11	1104·6	141·6	0·5729	Dissoziation
12	1105·4	144·6	0·7984	Assoziation
13	1167·2	306·8	0·0860	Dissoziation
14	1167·2	304·7	0·4595	Assoziation
15	1249·5	753·4	0·2832	Dissoziation
16	1250·3	757·6	0·6998	Assoziation



dass sich weder basisches Carbonat, noch eine feste Lösung von Strontiumoxyd und -carbonat bei dem untersuchten Temperaturbereich bildet. Die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 Atm.

erreicht, ist von der Dissoziationsrichtung zu 1250·3° C und von der Assoziationsrichtung zu 1250·6° C, also Mittelwert 1250·5° C, gefunden worden. Aus der Figur sieht man ferner, dass die POTTschen Werte stark von denen der anderen Autoren abweichen und die Linie ziemlich stark gekrümmt ist.

Mangels Kenntniss der spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe im Gesamtbereich der Versuchstemperatur sind wir hier nicht imstande, die Messergebnisse thermodynamisch zu behandeln; wir begnügen uns vorläufig damit, dass sie sich genügend gut durch eine dreigliedrige Formel

$$\log p = -\frac{49090}{4{\cdot}575\,T} + 9{\cdot}933$$

ausdrücken lassen, wobei die Wärmetönung zwischen 800° und 1250° C konstant und etwa zu 49100 cal/Mol angenommen wurde, was mit 53230 cal/Mol (bei gewöhnlicher Temperatur) von THOMSEN[1]) wohl vereinbar ist. Nachdem die vorgenommene Messung der spezifischen Wärmen von den betreffenden Stoffen beendet ist, wollen wir nochmals näher darauf eingehen.

Zusammenfassung.

Es wurde der Gleichgewichtsdruck der thermischen Dissoziation von Strontiumcarbonat im Temperaturbereich von 800° bis 1250° C mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage neu bestimmt, und zwar bei jeder Temperatur von beiden Seiten des Gleichgewichts und mit Carbonat-Oxydgemisch, dessen Zusammensetzung fast den ganzen Bereich deckt, und gefunden, dass

1. der Dissoziationsdruck sich durch eine empirische Formel $\log p = -\frac{49090}{4{\cdot}575\,T} + 9{\cdot}933$ gut wiedergeben lässt;

2. der Druck von der Zusammensetzung der festen Phase unabhängig ist, und deshalb sich weder basisches Carbonat noch eine feste Lösung von Strontiumoxyd- und -carbonat im untersuchten Temperaturbereich bildet;

3. die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 Atm. erreicht, 1250·5° C ist.

[1]) THOMSEN, J. pr. Ch. (2) **21**, 44. 1880.

Tokyo-Ookayama, Physikal.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

Dezember 1931.

Bücherschau.

A Treatise on Physical Chemistry, by Hugh S. Taylor. 2 Bände. 2. Aufl. XXVIII + 1766 Seiten (Text) und 48 Seiten (Index). P. van Nostrand Co., New York 1931. Preis $ 15.—.

Da die erste Auflage des Taylorschen Buches, das man wohl als das derzeitige Standardwerk über physikalische Chemie für das angelsächsische Sprachgebiet ansprechen darf, in dieser Zeitschrift nicht besprochen wurde, ist es erforderlich, jetzt einige allgemeinere Angaben über seine Anlage, seine Ziele usw. nachzuholen.

Seinem Umfang nach nimmt das Buch eine Mittelstellung ein zwischen einem grossen handbuchähnlichen Lehrbuch von der Art des Jellinekschen Werkes und den einbändigen Lehrbüchern, die sowohl in deutscher wie in englischer Sprache in grösserer Anzahl vorhanden sind. Trotzdem das Werk Taylors offenbar in erster Linie didaktische Ziele verfolgt (es wird im Vorwort ausdrücklich als „a treatment of the subject of modern physical chemistry for the advanced student“ bezeichnet), unterscheidet es sich in seiner ganzen Anlage von einem normalen mittelgrossen Lehrbuch, indem der Gesamtstoff in eine Reihe von Einzelkapiteln aufgeteilt ist, von denen in der Regel jedes einzelne von einem besonderen Autor bearbeitet ist.

Es ist einleuchtend, dass eine derartige Aufteilung erhebliche Vorteile in sich birgt; und zwar zunächst dadurch, dass es auf diese Weise möglich ist, ein grösseres Werk in verhältnismässig kurzer Zeit zu beenden, wodurch man wirksam der Gefahr begegnet, dass die ersten Teile des Buches bereits nicht mehr dem neuesten Stande der Forschung entsprechen, wenn das Ganze beendet ist. Ein weiterer Vorteil besteht naturgemäss darin, dass man für die einzelnen Kapitel Autoren gewinnen kann, die auf den fraglichen Spezialgebieten selbst produktiv gearbeitet haben und dieses daher in jeder Hinsicht beherrschen. Diesem Vorteil steht indessen als recht schwerwiegender Nachteil die Schwierigkeit gegenüber, den Aufbau des Werkes einheitlich zu gestalten und Wiederholungen und Lücken in der Stoffbehandlung zu vermeiden.

Bevor darauf eingegangen wird, ob es dem Herausgeber gelungen ist, die mit der gewählten Anlage des Werkes verbundenen Vorteile voll auszunutzen und den Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, mögen die Titel der einzelnen Kapitel, ihre Autoren und ihr Umfang kurz aufgezählt werden: I. Der atomistische Aufbau der Materie (H. S. Taylor, 34 Seiten). II. Die energetische Behandlung chemischer Vorgänge (H. S. Taylor, 38 Seiten). III. Die kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten (K. F. Herzfeld und H. M. Smallwood, 146 Seiten; dieses Kapitel stellt eine erweiterte und zum Teil umgearbeitete Übersetzung der Kapitel III und V der im Rahmen der elften Auflage des Müller-Pouilletschen Lehrbuches erschienenen „Kinetischen Theorie der Wärme“ von K. F. Herzfeld dar). IV. Reale Gase und Flüssigkeiten (K. F. Herzfeld und H. M. Smallwood, 32 Seiten). V. Der feste Aggregatzustand (R. N. Pease, 32 Seiten). VI. Thermochemie (A. L. Marshall, 70 Seiten). VII. Die Gesetze der verdünnten Lösungen (I. C. W. Frazer, 62 Seiten). VIII. Homogene Gleichgewichte (G. Edgar, 52 Seiten). IX. Heterogene

Gleichgewichte (A. E. Hill, 124 Seiten). X. Die elektrische Energiemessung (G. A. Hulett, 16 Seiten). XI. Leitfähigkeit, Ionisation und Ionengleichgewichte (J. R. Partington, 124 Seiten). XII. Elektrochemie der Lösungen (H. S. Harned, 121 Seiten). XIII. Elektrometrische Methoden der analytischen Chemie (N. H. Farman, 48 Seiten). XIV. Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen System (F. O. Rice, 70 Seiten). XV. Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System (H. S. Taylor, 84 Seiten). XVI. Quantentheorie und Atombau (S. Dushman, 278 Seiten). XVII. Der dritte Hauptsatz der Wärmelehre und die Berechnung chemischer Konstanten (W. H. Rodebush, 77 Seiten). XVIII. Photochemie (H. S. Taylor, 60 Seiten). XIX. Die ultrarote Strahlung bei chemischen Vorgängen (H. A. Taylor, 48 Seiten). XX. Kolloide (E. O. Kraemer, 156 Seiten). XXI. Radioaktivität (S. C. Lind, 43 Seiten).

Man erkennt, dass eine einigermassen systematische Einteilung des gesamten Stoffgebiets nicht vorgenommen wurde, dass vielmehr das Werk grossenteils den Charakter einer Sammlung physikalisch-chemischer Artikel aus den verschiedensten Gebieten trägt. Bei einer derartigen Anlage des Werkes war es sicherlich von vornherein schwierig (wenn auch vielleicht nicht ganz unmöglich), eine gewisse Homogenität in der Stoffbehandlung zu erreichen sowie Wiederholungen und Lücken ganz zu vermeiden.

In der Tat lässt das Buch denn auch in letzterer Hinsicht mancherlei zu wünschen übrig, z. B. wird das Thema „Spezifische Wärme fester Körper" insgesamt an fünf Stellen, wenn auch zum Teil von etwas verschiedenen Standpunkten aus, besprochen, und zwar im Kapitel I, V, VI, XVI und XVII. Eine recht bedenkliche Lücke weist das Buch dadurch auf, dass eine Reihe von optischen Eigenschaften der Molekeln (Molekularrefraktion und -dispersion, optisches Drehungsvermögen, elektro-optischer Kerr-Effekt) überhaupt nicht behandelt sind (über die Bandenspektren findet sich nur ein verhältnismässig kurzer Abschnitt im Kapitel XIX). Verwunderlich ist auch, dass man das Wort „Dipolmoment" an keiner Stelle überhaupt nur erwähnt findet, obgleich sich über dieses Thema leicht ein Abschnitt in Kapitel XI hätte einfügen lassen, da hier einige, wenn auch recht kurze Ausführungen über die Dielektrizitätskonstante und ihre Messung gebracht sind.

Betrachtet man die einzelnen Artikel für sich, so bemerkt man, dass eine Anzahl von ihnen (dies gilt insbesondere von den von H. S. Taylor, von K. F. Herzfeld und H. M. Smallwood, I. C. Frazer, H. S. Harned, F. C. Rice und H. C. Urey und M. S. Dushman verfassten Kapiteln) ein hervorragend hohes Niveau erreichen, während andere demgegenüber etwas zurückbleiben. Dies liegt häufig daran, dass die betreffenden Autoren zu viel Stoff gebracht, also das Prinzip „multum non multa" nicht beachtet haben. Die Darstellung hat auf diese Weise zuweilen sogar den Charakter eines unvollkommen durchgearbeiteten Sammelreferats angenommen, in welchem zwar viele Arbeiten besprochen, jeder einzelnen aber, meist ohne Zusammenhang mit den übrigen, nur ein bis zwei Sätze gewidmet sind. Indessen wird sich ein derartiger Unterschied der einzelnen Beiträge bei einem grösseren Werk nie ganz vermeiden lassen.

Sehr angenehm berührten bei der Lektüre die zahlreichen Literaturhinweise, namentlich auch solche auf zusammenfassende Darstellungen. Gerade bei letzteren hätte man freilich zuweilen eine etwas stärkere Berücksichtigung deutscher Arbeiten gewünscht.

Nach den vorangehenden Ausführungen kommt zwar das Werk als Lehrbuch für deutsche Studierende schwerlich in Frage, womit selbstverständlich nicht gesagt sein soll, dass nicht einzelne Artikel auch diesen zur Lektüre warm empfohlen werden können. Dagegen wird das Buch in einer grösseren, sei es privaten, sei es öffentlichen chemischen und physikalisch-chemischen Bibliothek kaum zu entbehren sein.

Eucken.

An Introduction to the Principles of Physical Chemistry, by O. Maass and E. M. R. Steacie. VIII + 269 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, London 1931. Preis 13/6 Schilling.

Das Buch ist insofern bemerkenswert für den deutschen Leser, als seine Stoffbehandlung ungewöhnlich elementar ist, so elementar, wie wohl in keiner, selbst der kleinsten deutschen Einführung in die physikalische Chemie. Es scheint nämlich, als ob bei uns teilweise sogar die entgegengesetzte Tendenz bestehe, indem man hier zuweilen schon in Lehrbüchern der anorganischen Chemie, die zur Unterstützung des Anfängerunterrichts dienen sollen, einer Besprechung atomphysikalischer Probleme recht komplizierter Natur begegnet, deren Behandlung man normalerweise im Rahmen des Fortgeschrittenenunterrichts in physikalischer Chemie für passend halten würde. Es wird von der Einstellung des einzelnen abhängen, ob er mehr dem einen oder dem anderen Extrem zuneigt. In didaktischer Hinsicht scheint dem Referenten der Standpunkt der Verfasser des vorliegenden Buches unbedingt den Vorzug zu verdienen; freilich könnte dieser Vorzug nur dann wirklich praktisch zur Geltung kommen, wenn die Studierenden in der Lage wären, sich mehrere Bücher über physikalische Chemie zu erwerben. Denn tatsächlich wird ein Chemiestudierender, weder in Deutschland noch in Amerika und den meisten anderen Ländern, mit diesem Buch allein nicht auskommen. Die schwierigste Klippe beim physikalisch-chemischen Unterricht für Chemiker — seine Gewöhnung an eine mehr physikalische Denkweise, vor allem an den Gebrauch mathematischer Formeln, ohne die eine wirkliche (auch praktische) Beherrschung des Gebietes kaum denkbar ist — wird hier nämlich fast vollkommen umschifft. Dies gelingt den Verfassern dadurch, dass sie die experimentellen physikalisch-chemischen Methoden ganz in den Vordergrund stellen, wobei sie sich freilich in der Regel auf eine Schilderung des Prinzipiellen beschränken und technische Einzelheiten weitgehend beiseite lassen. Formeln werden zuweilen gebracht, und zwar meistens ohne Beweise, doch ist die textliche Darstellung in der Regel derart, dass man den Stoff auch ohne Formeln im wesentlichen verstehen kann. Insgesamt spricht aus der ganzen Darstellung zweifellos ein hervorragendes didaktisches Geschick der Verfasser sowie eine langjährige Unterrichtserfahrung. Ein jüngerer Chemiker, dem von vornherein die mathematisch-physikalische Denkweise Schwierigkeiten verursacht, wird sich durch das Buch auf alle Fälle mancherlei Kenntnisse und auch ein gewisses Verständnis der wichtigsten Erscheinungen aus dem Gebiet der klassischen physikalischen Chemie aneignen können (von den in neuerer Zeit erschlossenen Gebieten, die der Atomphysik nahestehen, wird nichts gebracht). Aber, wie gesagt, die eigentliche Schwierigkeit kommt erst danach. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass vielen Chemiestudierenden ihre Überwindung durch ein Vorstudium mit Hilfe dieses Buches erleichtert wird —, diejenigen, denen dies trotzdem nicht gelingt, besitzen dann wenigstens einige, wenn auch bescheidene Kenntnisse der physikalisch-chemischen Grundlagen. *Eucken.*

Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung, von C. Weygand. 279 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis brosch. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Das ganz vortreffliche Buch wird seinen Leserkreis vor allem unter den organischen Chemikern und den Biochemikern finden. Man spürt in ihm eine doppelte Absicht. Der Verfasser gibt einmal eine höchst willkommene Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren der organischen Mikroanalyse, alle derart bis in die apparativen Einzelheiten beschrieben, dass man nach dem Buch wirklich arbeiten kann. Die Klarheit und Sorgfalt der Beschreibung ist vorbildlich. Es bleibt aber nicht rein referierend. Eine peinlich objektive, meist auf eigene Erfahrungen bauende Kritik wägt das Für und Wider sorgfältig ab, zieht auch die Untersuchungen anderer Autoren über Fehlerquellen der Mikroanalyse, wie die von Lindner und Boëtius, mit heran, bespricht weitere Entwicklungsmöglichkeiten und Notwendigkeiten. Wohltuend berührt, wie die Abhängigkeit von den grundlegenden Arbeiten Pregls auf diesem Gebiet betont bleibt. In zweiter Linie will das Buch auch dem Unterricht in der Mikroanalyse als Unterlage dienen. Daher sind die hierfür in Betracht kommenden grundlegenden Methoden mit besonderer Ausführlichkeit und mit besonderer Einstellung auf die Bedürfnisse des lernenden Studierenden dargestellt; gerade hier ist die Aufzählung der möglichen Fehler, ihre Erkennung und Beseitigung, die ständige Überschlagung der Fehlergrenzen und anderes ganz ausgezeichnet, und man muss dem Verfasser darin zustimmen, dass die Mikroanalyse, derart betrieben, dazu von der rein mechanischen Ausübung vertieft nach der bereits erwähnten vorbildlichen kritischen Betrachtung hin, für die Erziehung des jungen Chemikers hohe Werte enthält. Die viel umstrittene Frage, ob der durchschnittlich Begabte im Gange des normalen Unterrichts überhaupt in der Lage sei, sie zu erlernen, wird auf Grund der Erfahrungen im Leipziger Institut rückhaltslos bejaht, allerdings wird vorerst noch offen gelassen, ob für den Unterricht schliesslich nicht doch die Halbmikromethode sich als die vorteilhaftere erweisen werde. Der Referent bedauert in diesem Zusammenhang nur, dass die jetzt vielfach empfohlene Halbmikroanalyse nach ter Meulen, gerade weil sie in der Grundlage ihrer Methodik von der Preglschen abweicht, aus der Betrachtung ausgeschlossen geblieben ist, da die benötigte Substanzmenge etwas die Grenze überschreitet, mit der der Verfasser das behandelte Gebiet abgrenzt. Angaben über die Einteilung des vom Verfasser geleiteten Praktikums und eine Übersicht über Bezugsquellen der Apparaturen bilden willkommene Beigaben. Hervorzuheben sind auch die zahlreichen überaus klaren Skizzen.

Zusammengefasst: Das Buch ist eine ausgezeichnete Hilfe für jeden, der in Forschung oder Unterricht sich mit der organischen Mikroanalyse beschäftigen muss.

F. Straus.

Homogene Katalyse. Bd. I: Nichtenzymatische Reaktionen von Hans v. Euler und Arne Ölander. 108 Seiten mit 3 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 1037.) Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1931. Preis in Leinen geb. M. 1.80.

Die Verfasser geben zunächst eine kurze Einführung in die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten, um dann in einem längeren Kapitel die katalytischen Reaktionen in Lösungen eingehender zu behandeln. In einem 3. Teil werden be-

sondere Formen katalytischer Wirkungen wie Autokatalyse, Kettenreaktionen, Photoreaktionen und andere kurz besprochen. Das Buch ist sehr klar und leicht verständlich geschrieben, wenn auch infolge seines kleinen Umfangs die Theorien nur in ihrer einfachsten Form skizziert werden konnten. Das Buch ist insbesondere für organische Chemiker und Biologen zu empfehlen. Auf einige kleine Ungenauigkeiten, die allerdings den Wert des Buches nicht beeinträchtigen, sei aufmerksam gemacht. Der photochemische Zerfall des *HJ* verläuft über Atome, nicht über angeregte Moleküle, die Chlorknallgasreaktion wird ausser von O_2 von zahlreichen anderen Molekülen gehemmt, der N_2O_5-Zerfall ist keine Kettenreaktion, H_2 wirkt bei der Rekombination der *H*-Atome ebenfalls stabilisierend auf die Quasimoleküle.

H.-J. Schumacher.

Homogene Katalyse. Bd. II: Enzymatische Katalysen von KARL MYRBÄK. 130 Seiten mit 7 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 1038.) Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1931. Preis in Leinen geb. M. 1.80.

Im 1. Kapitel werden Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften der Enzyme kurz beschrieben. In den folgenden werden dann die verschiedenen Typen der enzymatischen Reaktionen eingehend behandelt. Das Buch, das viel Interessantes bringt, kann allerseits empfohlen werden. *H.-J. Schumacher.*

Photochemical Processes. A General Discussion held by The Faraday Society, April 1931. Gurney & Jackson. Preis sh. 10/6.

Auf der Faraday Society wurden die vier folgenden grösseren Probleme besprochen: 1. Molekülspektren und ihre Beziehung zur chemischen Reaktion. 2. Die Photokinetik von Gasreaktionen. 3. Photoreaktionen in Flüssigkeiten und festen Körpern. 4. Die Photosynthese.

Die einleitenden Vorträge zu den vier Themen wurden von Prof. MECKE, Prof. BODENSTEIN, Prof. BERTHOUD und Prof. BALY gehalten. Es wurden ferner in jeder Abteilung eine Anzahl von Einzelvorträgen gehalten, die zum Teil Probleme behandeln, die im Brennpunkt des heutigen Interesses stehen. Obwohl natürlich die einzelnen Gebiete nicht erschöpfend behandelt sind, so findet man in dem Buche doch viel Neues und Interessantes. *H.-J. Schumacher.*

Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie, von Priv.-Doz. Dr. GERTRUD WOKER. II. Spezieller Teil, 2. Abt.: Biologische Katalysatoren. 2. Hälfte: Atmungsfermente. XIX+592 Seiten mit 2 Figuren. (Bd. 27/28 der Sammlung: Die chemische Analyse.) Ferdinand Enke, Stuttgart 1931. Preis geh. M. 76.—, geb. M. 79.—.

Das vorliegende Werk ist der Erfolg einer ausserordentlich mühseligen Arbeit. Bei der kritischen Besprechung muss man der Verfasserin die ungünstigen Umstände, unter denen dieses Buch entstand, zugute halten. Das Werk war schon im Jahre 1910 begonnen worden, und zahlreiche inzwischen erzielte neue Erkenntnisse auf dem eifrig bearbeiteten Gebiet mussten nachträglich in die Korrekturen aufgenommen werden. Daher ist beispielsweise die Zahl der älteren Literaturangaben sehr gross und die Behandlung der grundlegenden Probleme tritt hin und wieder in der Fülle von Einzelheiten etwas zurück. So sind z. B. den Untersuchungen über

Peroxydase und Katalase, die von früheren Forschern wegen der methodisch einfachen Bestimmung des Wasserstoffperoxyds sehr zahlreich durchgeführt worden sind, über 100 Seiten gewidmet worden, obwohl die Verfasserin selbst feststellt: „... ist es völlig unbegreiflich, dass noch immer soviel Mühe und Arbeit auf das Suchen nach einer biologischen Eigenfunktion der Katalase verwendet wird, das der Natur der Sache nach ergebnislos verlaufen muss."

Für denjenigen, der sich für die chemische Seite der Probleme interessiert, die bei den durch biologische Oxydationsfermente bewirkten Vorgängen auftauchen, stellt das vorliegende Werk eine wohl lückenlose Zusammenfassung der bis etwa 1928 erschienenen Arbeiten dar. Dem Generaltitel des Buches entsprechend sind analytisch verwertbare Reaktionen besonders hervorgehoben. Dem Abschnitt „Oxydationsfermente" geht ein Kapitel „Gärungsenzyme" vorauf, in dem auch sämtliche bekannten Abweichungen von den normalen Vergärungsformen eingehend besprochen werden. Ein wohl alle Einzelheiten enthaltendes Autoren- und Sachregister (54 Seiten) macht das Buch auch als Nachschlagewerk besonders empfehlenswert. *A. Reid.*

Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse. Mit Übungsbeispielen zum Gebrauch beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Begründet von Prof. Dr. L. Medicus. 3. vollständig umgearbeitete Aufl., von Dr. H. Töpelmann, Assistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig. (Bd. IV der „Einleitung in die chemische Analyse von L. Medicus".) VIII + 172 Seiten mit 23 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden 1931. Kart. M. 6.—.

Es war ein guter Gedanke des Verlags, für eine Neuherausgabe des alten Werkchens von Medicus zu sorgen, da diese kurze Zusammenfassung von Analysenmethoden für die Technik eine fühlbare Lücke ausfüllt. Der Bearbeiter dieser neuen Auflage hat mit sichtbarem Geschick das Büchlein auch wissenschaftlich und bezüglich der gewählten Beispiele den heutigen Methoden angepasst. Die Darstellung ist flüssig und eindeutig, wie Stichproben ergaben, so dass das Buch durchaus empfohlen werden kann, da auch die Figuren, die, wenn auch vielleicht etwas sparsam, in dem Werk vorhanden sind, übersichtlich sind und das Prinzipielle betonen. Bei einer Neuherausgabe würde es sich empfehlen, die zu einem Teil offenbar aus früheren Auflagen stammenden Figuren durch neuere zu ersetzen, da ein sichtbarer Unterschied zwischen den neu hinzugekommenen Figuren und den aus den älteren Auflagen entnommenen zugunsten der ersteren zu bestehen scheint.
O. Liebknecht.

Kunstseide, von O. Faust. 4. und 5. Aufl. VII + 289 Seiten mit 96 Figuren und 11 Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. Preis geh. M. 13.50, geb. M. 15.—.

Die erste Auflage dieses ausgezeichneten Buches ist im Jahre 1927 erschienen. Ein kurzer geschichtlicher Überblick leitet das Werk ein. Es folgt eine wissenschaftliche Einführung in die Vorgänge der Herstellung der „Fäden", über die Eigenschaften der Rohstoffe und eine Übersicht über die Apparaturen, Maschinen und Einrichtungen von Kunstseidefabriken. Dann werden im letzten Drittel des

Buches die Verfahren zur Herstellung der verschiedenen Kunstseidearten eingehender beschrieben.

Was das Buch für den rein wissenschaftlich Arbeitenden wertvoll und reizvoll macht, ist die umfassende Behandlung aller wissenschaftlichen Grundlagen und Gesichtspunkte, die man für die Erforschung der Herstellung der Kunstseiden und ihrer Eigenschaften heranziehen kann. Die Beherrschung des Gegenstandes durch den Verfasser erkennt man am besten an den vielen Hinweisen auf Lücken der Bearbeitung und der Erkenntnis; alles Aufgaben, die interessante und wichtige Probleme der physikalischen Chemie und der Kolloidchemie darstellen. Es ist eine allgemeine Erscheinung der wissenschaftlichen Bearbeitung schnell zu grosser Bedeutung gewachsener technischer Prozesse, dass gerade die elementarsten wissenschaftlichen Unterlagen eine mangelhafte Durchforschung aufweisen, so dass das ganze Gebäude des Wissens auf unsicherer Basis errichtet ist. Dies ist nicht nur ein Mangel für die wissenschaftliche Beherrschung, sondern ebenso fühlbar auch im praktischen Betriebe. — Auch bei den Kunstseiden ist noch viel schöne Arbeit zu leisten. *D'Ans.*

Die **Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse**, von Heinz Ohle. IV + 146 Seiten mit 7 Figuren. J. F. Bergmann, München 1931. Preis geh. M. 7.80.

Der Verfasser hat sich nicht die Aufgabe gestellt, das gesamte reiche Tatsachenmaterial der modernen Zuckerforschung in einfacher Darstellung zu bringen, sondern er hat aus der Fülle des Stoffes die Probleme der Zuckertautomerie und des fermentativen Zuckerzerfalls herausgegriffen und schildert sie auf der Basis der elektronengebundenen Natur der Valenz und der polaren Verteilung der Ladung in sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Er bespricht aus diesem Gesichtswinkel heraus die Valenzverhältnisse der Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Äther und wendet die Ergebnisse auf die Eigenschaften der Zucker und Zuckerabkömmlinge an.

Der Verfasser handelt im ersten Teil seines Buches (der den Hauptteil ausmacht) zunächst die einfachen Oxycarbonylverbindungen ab, dann die Konfiguration der Methylglucoside, die Konstitution der Acetonzucker, die Ringstruktur der kristallisierten Zucker, die Äther und Ester der Zucker, die Thio- und Aminozucker, die Uronsäuren und Dicarbonylzucker und schliesslich das Verhalten der freien Zucker in Lösung und die Theorie der Mutarotation. Überall soll nur das Grundsätzliche gegeben werden.

Wir lassen uns durch Ohles Darstellung gern überzeugen, dass die Sprache der modernen Valenzlehre ebensogut wie die bisherigen Ausdrucksformen geeignet ist, Bekanntes in qualitativen Umrissen zu „erklären“. Wir übersehen dabei aber nicht (und vermutlich tut das der Verfasser auch nicht), dass die elektronentheoretische Darstellungsweise bei atomreichen organischen Stoffen, wie den Zuckern, ihren wahren Wert erst erweisen wird, wenn sie es künftig fertig bringt, neue Tatsachen aufzufinden und die bereits bekannten umfassend quantitativ wiederzugeben. Solange dies nicht der Fall ist und solange sie sich auf die qualitative Schilderung des Bekannten beschränken muss, ist sie wie jedes vaticinium post eventum in Gefahr, ihre Regeln und Schlussfolgerungen einzelnen Tatsachen zuliebe zurechtzumodeln. Diese Gefahr ist auch im vorliegenden Falle nicht ganz vermieden; z. B. wenn S. 56 die leichtere Spaltbarkeit der furoiden Glucoside damit erklärt wird,

dass die in der Seitenkette des Furanrings stehenden Hydroxyle die Ringfestigkeit vermindern; es müssten nach dieser Erklärung Rhamnoside schwerer spaltbar sein als die entstehenden Hexoside. Tatsächlich ist aber das Umgekehrte der Fall.

Im letzten Abschnitt seines Buches behandelt OHLE den biochemischen Zuckerabbau, und zwar insbesondere die Anfangsstadien des „glykolytischen Zuckerzerfalls". Er entwickelt dafür an Hand von Modellversuchen eine Hypothese, die — nach seinen eigenen Worten — zwar experimentell noch nicht abschliessend ausgebaut ist, aber doch im Prinzip die Lösung des Problems vorstellen soll.

Wie aus vorstehendem zu ersehen, enthält OHLES Buch vielerlei originelle Gesichtspunkte, die es für den Zuckerkundigen lesenswert machen und ihm mancherlei Anregung vermitteln. *M. Bergmann.*

Praktikum der physiologischen Chemie, von P. RONA. 1. Teil: Fermentmethoden, 2. Aufl. XI + 420 Seiten. Julius Springer, Berlin 1931. Preis M. 18.60.

Die neue Auflage bedeutet eine erhebliche Erweiterung und Verbesserung des bekannten Fermentpraktikums, dessen Umfang sich gegenüber dem der ersten Auflage (1926) um etwa ein Drittel vermehrt hat. Dies ist auf die Aufnahme einer Reihe neuer Methoden zurückzuführen, vor allem im Speziellen Teil des Buches. Von den neu beschriebenen Methoden des Allgemeinen Teils erscheinen die viscosimetrische und die dilatometrische sowie das Verfahren zur Messung der *H*-Ionenkonzentration mit dem Röhrenvoltmeter besonders bemerkenswert. Unter den neuen, im Speziellen Teil angeführten Methoden überwiegen solche zur Darstellung und Bestimmung eiweissspaltender Fermente; sie spiegeln die Fortschritte wider, welche dieses Sondergebiet der Fermentchemie vor allem in den letzten Jahren aufzuweisen hat. Die meisten der anderen neu aufgenommenen Verfahren waren bereits in den „Ergänzungen und Berichtigungen" zur ersten Auflage berücksichtigt.

Die neue Auflage wahrt so das hohe Niveau dieses ausgezeichneten Werkes, das für den auf dem Fermentgebiet tätigen Mediziner, Chemiker oder Naturwissenschaftler, auch für den Spezialisten, als Ratgeber geradezu unentbehrlich ist.

E. Waldschmidt-Leitz.

De Afscheiding van Wolfraam uit gasvormige Verbindingen en hare Toepassing, von I. A. M. VAN LIEMPT. 117 Seiten. I. Muusses, Purmerend 1931. Preis 4 fl.

Die vorliegende Monographie hat ihren Ausgangspunkt von einigen technischen Problemen genommen, bei deren Bearbeitung Wolfram ein von dem üblichen abweichendes Verhalten zeigte. Es ist nämlich nur unter extremen Bedingungen, wie erst in neuester Zeit der Verfasser gezeigt hat, möglich, Wolfram elektrolytisch abzuscheiden; die bei anderen Metallen früher kaum bekannte Abscheidung aus der Gasphase ist andererseits bei Wolfram verhältnismässig einfach durchzuführen. Die Übertragung des letzteren Verfahrens auf andere, besonders hochschmelzende Metalle, hat zu einer weitgehenden Bereicherung unserer präparativen, kristallographischen und rein chemischen Kenntnisse von diesen Metallen geführt. Das Verdienst des vorliegenden, in holländischer Sprache geschriebenen Büchleins ist es, die sich bei der Abscheidung von Wolfram und auch von Molybdän aus ihren gasförmigen Verbindungen ergebenden Probleme vom physikalisch-chemischen Standpunkt behandelt zu haben, und zwar unter Zusammenfassung des bisher

Bekannten und unter Neubestimmung der physikalisch-chemischen Daten. Zum Schluss geht der Verfasser noch auf einige Sonderprobleme, wie die praktische Anwendung der Wolfram- und Molybdänabscheidung, das Verhalten von aus der Gasphase abgeschiedenen Wolframeinkristallen sowie auf die Diffusion von Molybdän in Wolfram ein. *H. Alterthum.*

Band spectra and molecular structure, by R. de L. Kronig. University Press, Cambridge 1930. Preis geb. 10.6 sh.

Die vorliegende Darstellung der Bandenspektra ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in systematischer Geschlossenheit eine sehr gründliche und sorgfältige Behandlung der theoretischen Grundlagen gibt. So wird im 1. Kapitel die Wellenmechanik des zweiatomigen Moleküls nach der Schrödinger-Gleichung (mit Spin) für die beiden Hundschen Kopplungsfälle *a* und *b* ausführlich behandelt und gezeigt, dass die Differentialgleichung als erste Näherung eine Separation gestattet, die eine Aufteilung der Gesamtenergie des Gebildes in Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie erlaubt, und damit die frühere modellmässige Einteilung der Molekülterme strenger theoretisch gerechtfertigt. Das 2. Kapitel beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen, die zwischen diesen verschiedenen Energien auftreten können. Sie werden in Ergänzung der ersten Näherung der Schrödinger-Gleichung als Störungsrechnung durchgeführt. Hierher gehören die Störungen in der Folge der Rotationslinien, Feinstrukturfragen und die Prädissoziationserscheinungen. Schliesslich bringt das Kapitel auch noch die Einteilung der Terme in gerade und ungerade und symmetrische und antisymmetrische Terme, ohne jedoch auf die Gruppentheorie näher einzugehen. Das 3. Kapitel beschäftigt sich mit Intensitätsfragen und Auswahlregeln. Besonders hingewiesen sei auf das 4. Kapitel „Makroskopische Eigenschaften von Molekülgasen", das in sehr übersichtlicher Weise die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Lichtstreuung, Dispersion, Kerr- und Faraday-Effekt, Dielektrizitätskonstante, magnetische Suszeptibilität und spezifischer Wärme in ihrer prinzipiellen Bedeutung untersucht. Kapitel 5 schliesslich behandelt Molekülbildung und chemische Bindung. Hier wird jedoch nur das Prinzipielle behandelt, z. B. nicht die von Hund und Herzberg durchgeführte Deutung der Molekülbildung. Um das Buch auch für den Experimentator nützlich zu machen, ist die Kapiteleinteilung so vorgenommen, dass die Ergebnisse und ihre theoretische Begründung getrennt dargestellt sind. Man kann also die Ergebnisse auch getrennt von ihrer Begründung lesen. Doch sei darauf hingewiesen, dass einem solchen Leser der eigentliche Wert des Buches fat ganz entgehen muss, da das experimentelle Belegmaterial sehr knapp ausgefallen ist. Es findet eine Ergänzung in einer ausführlichen Bibliographie, die nach den Themen und den Spektren geordnet, gestattet, sich das Material schnell aufzusuchen. In der Terminologie schliesst sich das Buch im allgemeinen der internationalen Vereinbarung an, mit der Ausnahme, dass der Verfasser die Rotationsquantenzahl J auf den oberen Zustand bezieht (S. 86 bis 87), und nicht, wie international üblich, auf den unteren. Das bedingt eine etwas andere Lage der P-, Q- und R-Zweige zueinander. Wegen seiner klaren, gründlichen und vorsichtigen Darstellungen kann das Buch allen denen wärmstens empfohlen werden, denen eine tiefergehende theoretische Begründung der bandenspektroskopischen Tatsachen erwünscht ist. *W. Steiner.*

Das Experiment, sein Wesen und seine Geschichte, von H. Dingler. E. Reinhardt, München 1928.

Metaphysik als Wissenschaft vom Letzten, von H. Dingler. E. Reinhardt, München 1929. Preis geh. M. 11.50, geb. M. 14.—.

Das System, das philosophisch rationale Grundproblem und die exakte Methode der Philosophie, von H. Dingler. E. Reinhardt, München 1930. Preis geh. M. 5.50, geb. M. 7.80.

Die drei vorliegenden Bücher von H. Dingler bilden insofern ein zusammenhängendes Ganzes als sie in ihrer Problematik durch die Frage nach den letzten Geltungsfundamenten des menschlichen Wissens zusammengehören. Beschäftigt sich „das Experiment" mit dem Geltungsproblem von Geometrie und Mechanik und schliesslich aller exakten Naturforschung, so stehen in der „Metaphysik" die Fragen nach dem Letzten, dem Letzten im Sein, in der Ethik, in der Psychologie und in der Geltung im Vordergrund. Worauf dieses Letzte abzielt, drückt Dingler folgendermassen aus: „So schält sich als Kern heraus, dass ... auch heute noch das zentrale Problem alles Letzheits-Denkens, aller Metaphysik das Problem der Sicherheit ist. Die Fragen nach Geltung und Sicherung der Erkenntnis gipfeln dann schliesslich im ‚System', in dem Nachweis der ‚Existenz' eines alle geordneten rationalen Massnahmen (zu dem ja auch die exakten Wissenschaften weitgehend gehören) umfassenden Systems, das zugleich die letzte Begründung dieser Gebilde leistet."

Eine philosophische Würdigung und Kritik des Dinglerschen Werkes ist nur im Rahmen einer philosophischen Zeitschrift, und daher an dieser Stelle nicht möglich. Um nur ganz ungefähr die philosophische Stellung Dinglers anzudeuten, sei auf zwei Punkte hingewiesen. Dingler tritt nachdrücklich für eine objektive Philosophie ein; es wird versucht, „objektive Philosophie zu treiben, Überlegungen anzustellen, die von Einstellungen unabhängig sind". Das Fundamentalsystem, dessen Existenz bewiesen wird, hat als letztes Geltungsfundament den freien, sich selbst begründenden Willen. „Am Anfang steht der unmittelbare, lebendige Wille. Er ist in seiner Reinheit Grund seiner selbst, ... Dieser, an der Spitze des Systems stehende Wille, ist also kein ‚Axiom', sondern fungiert in seiner Selbstheit als der absolute Geltungsgrund für die von ihm wieder freigesetzten Handlungsanweisungen."

Für den Naturwissenschaftler ist natürlich von besonderem Interesse das Buch über das Experiment, das auch in seiner Sprache der seinen angepasst, am leichtesten verständlich ist, aber doch ein gewisses Mass von philosophischer Denkgewöhnung und Denkbereitschaft verlangt, besonders wenn man sich mit den sehr anregenden Betrachtungen über die Grundlagen des Experiments und der eigenartigen Ausdeutung der theoretischen Physik kritisch auseinandersetzen will, was das wirkliche Verständnis der Problematik unbedingt erfordert. *W. Steiner.*